



Microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote associant structures semi-conducteurs et filtres chimiques (indigo ou/et nanomatériaux carbonés) destinés au contrôle de la qualité de l'air

Laurent Spinelle

► **To cite this version:**

Laurent Spinelle. Microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote associant structures semi-conducteurs et filtres chimiques (indigo ou/et nanomatériaux carbonés) destinés au contrôle de la qualité de l'air. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. Français. NNT : 2012CLF22227 . tel-00741969

HAL Id: tel-00741969

<https://theses.hal.science/tel-00741969>

Submitted on 15 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : **D.U. 2227**

EDSPIC : 554

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT II

ECOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGENIEUR DE CLERMONT-FERRAND

Thèse

Présentée par

Laurent SPINELLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Matériaux et Composants pour l'Electronique

Microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote associant structures semi-conducteurs et filtres chimiques (indigo ou/et nanomatériaux carbonés), destinés au contrôle de la qualité de l'air.

Soutenue publiquement le 13 Mars 2012 devant le jury :

Mesdames	Nicole JAFFREZIC-RENAULT	Président du jury
	Corinne DEJOURS	Rapporteur
	Martine MAYNE-L'HERMITE	Rapporteur
Messieurs	Marc DUBOIS	Directeur de thèse
	Alain PAULY	Directeur de thèse
	Jérôme BRUNET	Examineur
	Pierre BONNET	Invité
	Pierre FONTANILLE	Invité

A ma fiancée, Cécile.

A mes parents, Nadine et Dominique.

A mes grands parents.

Dans le cadre de leur politique de soutien aux laboratoires, le Conseil Régional Auvergne et le Fond Européen de Développement Régional ont financièrement soutenu cette thèse, par le biais d'une allocation de recherche, dans le cadre du programme " *Innov@pole* ". La Région Auvergne et l'Europe participent ainsi activement au développement de la recherche.

Les travaux de doctorant, dont j'ai eu la grande satisfaction de suivre, s'inscrivent dans le cadre d'un projet retenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au titre du programme POLL-CAP dont le responsable scientifique est Monsieur Alain Pauly, Professeur à l'Université Blaise Pascal. Cette thèse est portée conjointement par l'Institut Pascal (IP) et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

En tout premier lieu, j'exprime ma réelle gratitude à Monsieur Alain Pauly pour la confiance qu'il m'a accordée, il y a déjà plus de trois ans, en m'ouvrant l'accès à son équipe de recherche. Alain, un premier merci pour m'avoir permis de poursuivre le cursus universitaire qui répondait à mes aspirations. Je n'ai pas oublié ce moment là, cela n'a pas été une chose simple.

J'associe dans le même remerciement les trois personnes qui pendant plus de trois années m'ont quotidiennement encadré.

Monsieur Alain Pauly, je vous adresse un deuxième merci pour votre rôle de directeur de thèse, merci aussi pour l'intérêt que vous avez porté à l'ensemble de mes travaux. Merci pour l'enthousiasme communicatif dont vous faites preuve pour la recherche et que vous savez tant partager. J'ai appris à vos côtés à développer les qualités telles que ; la persévérance, la ténacité, la patience et le goût du perfectionnisme.

Monsieur Marc Dubois, Professeur à l'Université Blaise Pascal, directeur de thèse qui dans votre rôle de guide avez toujours su me laisser la marge d'initiative nécessaire au travail personnel. Bienveillant mais également ferme dans votre manière de piloter, vous avez sans faillir répondu à la multitude de mes sollicitations et su me prodiguer les meilleurs conseils et encouragements aux moments opportuns. Merci Marc pour votre écoute, et la constance de votre soutien.

Monsieur Jérôme Brunet, Maître de conférence, encadrant avisé, mais aussi guide et camarade attentif j'ai pu apprécier, tout au long de ces trois années, sa générosité à travers l'aide qu'il n'a jamais manqué de m'apporter. Je le remercie de la forte implication dont il a fait état tout au long de mes travaux et de sa participation à mon jury de thèse.

Je vous remercie infiniment, tous les trois, pour la disponibilité dont vous avez toujours fait preuve mon égard malgré vos diverses attributions et pour la précieuse expertise que vous avez mis à ma disposition dans l'exécution de mes travaux.

Je remercie sincèrement Madame Jaffrezic-Renault, Directrice de recherche à l'Université Lyon I, dont la présence en qualité de Présidente du jury témoigne de l'intérêt qu'elle attache à cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Madame Corinne Dejous, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux et Madame Martine Mayne-L'Hermite, Chercheur CEA, HDR, au CEA de Saclay, laboratoire Francis Perrin, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteurs. Soyez assurées que je ne manquerai pas de prendre en compte vos observations et conseils.

Je tiens également à remercier les Maîtres de conférences de l'Université Blaise Pascal, Monsieur Pierre Bonnet du LMI et Monsieur Pierre Fontanille du LGCB, de l'attention qu'ils portent à ce travail en acceptant de participer au jury.

Je sais gré à Madame Anne-Marie Gélinaud, Ingénieur étude en microscopie de "CASIMIR" Clermont-Ferrand, pour les clichés de qualité qu'elle a eu la gentillesse de me procurer et cela toujours en un temps record.

J'ai aussi pu apprécier les qualités d'écoute de Mesdames Christelle Varenne et Katia Guerin Araujo Da Silva, de Messieurs Bernard Lauron et André Hamwi, sans la présence desquels ces années de recherche ne se seraient pas déroulés dans des conditions de travail aussi favorables et chaleureuses. Merci de votre sympathie et de votre soutien moral quotidien.

J'exprime de vifs remerciements à vous, membres enseignants, Luc Bideux, Evelyne Gil, Christine Robert-Goumet, Eric Tomasella, Angélique Bousquet qui à un moment au cours de mes études à l'université m'avaient témoigné écoute, sympathie et gentillesse.

Je suis reconnaissant à vous tous Philippe Boutinaud, Jean-Pierre Cherré, Thierry Encinas, Rodolphe Thirouard, Joël Cellier, Nathalie Caperaa, Lawrence Frezet, Elodie Petit, Guillaume Monier, dont l'assistance technique a permis de créer les conditions de travail favorables à l'élaboration de mes travaux. Et surtout, un immense merci à toi Rachid Benzouaa que j'ai tant mis à contribution ces derniers mois et qui m'a apporté une aide inconditionnelle.

Une reconnaissance profonde à mon unique instituteur, Monsieur Michel Brun, car je suis issu de l'école à classe unique de La Celle, petite commune de l'Allier, où de 1990 à 1994, il a, comme il se plaisait à le dire, patiemment *"rempli les tiroirs, un jour ils s'ouvriront"*. Merci Michel, tu as largement contribué à ma réalisation à travers l'enseignement que tu m'as dispensé dans notre Ecole Communale et ta présence aujourd'hui m'honore.

Je ne saurais clore mes remerciement sans avoir une pensée pour, Maxime, Amadou, Azzam, Dimitri, Nicolas, Ludovic, Wei, Elodie, Nadiège, Aurélien, Yasser, Thomas vous qui avaient été présents et avaient partagé avec moi ces trois courtes années de galère. Mohamed, sache que je partage ta déception, je te souhaite courage et persévérance.

Merci Françoise, Christine, Pascale, Sylvie, Annie, Patricia pour votre gentillesse et votre promptitude permanente à rendre service.

Enfin, mes dernières pensées s'adresseront à mes parents et à ma fiancée Cécile, qui m'ont accompagné durant cette aventure. Merci ma chérie pour ton soutien, pour ta patience sans failles et pour ton amour qui m'ont donné au quotidien l'énergie pour réaliser ce travail. Merci maman et papa pour votre écoute et pour les soutiens variés que vous m'avez assurés, sans jamais douter de moi. Merci à tous les trois d'avoir partagé mes angoisses et d'avoir supporté mes humeurs avec tant de compréhension. Vous avez chacun à votre manière participé à la réalisation de ce manuscrit.

Table des Matières

INTRODUCTION	5
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	11
I. La pollution atmosphérique	13
1.1 Termes et définitions	13
1.2 Les principaux polluants atmosphériques	16
1.2.1 Le dioxyde d'azote NO ₂	17
1.2.2 L'ozone O ₃	18
II. Méthodes normalisées de surveillance de la qualité de l'air	19
III. Classification des capteurs de gaz	22
3.1 Les capteurs catalytiques	22
3.2 Les capteurs à cellules électrochimiques	23
3.2.1 Les capteurs potentiométriques	23
3.2.2 Les capteurs ampérométriques	24
3.3 Les capteurs à semi-conducteurs	24
3.4 Les autres types de capteurs de gaz	26
IV. A propos de la détection sélective au moyen de capteurs de gaz	27
4.1 Sélectivité par le choix du matériau sensible	28
4.2 Sélectivité par association de plusieurs capteurs	30
4.3 Sélectivité par ajout d'un élément filtrant	32
4.3.1 Les filtres catalytiques	32
4.3.2 Les filtres physiques	32
4.3.3 Les filtres à empreintes moléculaires	33
V. Stratégie retenue pour la détection de NO ₂ dans l'air	33
5.1 Positionnement et stratégie globale	33
5.2 Présentation du capteur de gaz à matériau sensible organique	34
Références	40
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	43
I. Mesures des polluants atmosphériques : méthodes normatives et méthodologie de mesure	45
1.1 Mesure de la concentration gazeuse par analyses spectroscopiques : méthodes normatives	45
1.2 Le banc de mesure	49
1.3 Protocole de mesure	52
1.4 Comportements types	55
II. Les techniques de caractérisation physico-chimique	57

TABLE DES MATIERES

2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)-----	58
2.2 La spectroscopie Raman -----	62
2.2.1 L'effet Raman -----	62
2.2.2 Application aux matériaux carbonés-----	65
2.3 La diffraction des rayons X (DRX)-----	69
2.4 La résonance paramagnétique électronique (RPE)-----	71
2.5 Méthode de caractérisation de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -----	76
2.6 La microscopie électronique à balayage (MEB) -----	84
2.7 La spectroscopie de photoélectron (XPS)-----	86
2.8 La spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil : NEXAFS -----	88
Références-----	91
 CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES-----	93
I. Caractéristiques physico-chimiques de l'indigo-----	96
1.1 L'indigo, un colorant naturel-----	96
1.2 Synthèses de la molécule d'indigo -----	98
1.3 Caractérisation des poudres d'indigo-----	100
II. Caractérisations des interactions gaz/indigo pulvérulent par exposition aux gaz cibles-----	109
2.1 Exposition au dioxyde d'azote-----	109
2.2 Exposition à l'ozone-----	116
2.3 Mécanismes de filtration de l'ozone-----	119
III. Amélioration des potentialités des filtres chimiques à base de matériau organique-----	124
3.1 Synthèse et caractérisation des matériaux composites-----	125
3.1.1 Propriétés structurales des matrices nanocarbonées -----	125
3.1.2 Etude préliminaire : mélange direct par dispersion en milieu liquide -----	125
3.1.3 Exposition du mélange indigo Ac/MWCNTs Cnano aux gaz oxydants -----	127
3.1.4 Méthodologie d'imprégnation -----	130
3.1.5 Caractérisation des matériaux composites-----	135
3.2 Expositions des matériaux hybrides aux gaz cibles-----	137
IV. Caractérisations et potentialités des couches minces d'indigo -----	138
4.1 Composition et morphologie -----	139
4.2 Caractérisations électriques -----	141
4.3 Caractérisation physico-chimique des couches minces ozonées -----	142
V. Bilan -----	145
Références-----	147

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES-----	149
I. Présentation et caractérisations des nanomatériaux carbonés -----	151
1.1 Généralités sur les matériaux carbonés-----	151
1.1.1 Le diamant-----	152
1.1.2 Le graphite-----	154
1.1.3 Le graphène -----	156
1.1.4 Les nanotubes de carbone-----	157
1.1.5 Les nanofibres de carbone-----	158
1.1.6 Les fullerènes -----	159
1.1.7 Le mélange nanodisques/nanocônes de carbone -----	161
1.1.8 Les carbones activés -----	163
1.2 Synthèse et caractérisation des nanocarbones -----	165
1.2.1 Les nanotubes de carbone mono et multiparois-----	165
1.2.2 Les nanofibres de carbone-----	170
1.2.3 Le mélange nanodisques/nanocônes de carbone -----	171
1.2.4 Les charbons actifs -----	173
1.3 Traitements physico-chimiques-----	174
1.3.1 Traitement chimique-----	174
1.3.2 Traitements physiques et thermiques-----	176
1.4 Analyse comparative de la structure et de la morphologie des matériaux d'étude -----	178
1.4.1 Etude structurale -----	178
1.4.2 Etude texturale-----	180
II. Réactivité des matériaux vis-à-vis des espèces gazeuses oxydantes : cas du dioxyde d'azote et de l'ozone-----	182
2.1 Filtration au moyen des nanomatériaux carbonés n'ayant pas subi de traitement chimique, thermique ou physique -----	182
2.1.1 Exposition au dioxyde d'azote-----	182
2.1.2 Exposition à l'ozone -----	187
2.2 Filtration au moyen des nanomatériaux carbonés ayant subi des traitements chimiques, thermiques ou physiques-----	189
2.3 Mécanismes d'interactions gaz/CNDs-----	193
2.3.1 Interaction ozone/CNDs-----	193
2.3.2 Interaction dioxyde d'azote/CNDs-----	203
2.3.3 Confrontation avec les résultats de spectroscopie NEXAFS, Ecritures des mécanismes réactionnels -----	208
III. Bilan-----	211
Références-----	212

CHAPITRE 5 : VERS UN MICROSYSTEME CAPTEUR DE DIOXYDE D'AZOTE SELECTIF -----	219
I. Architecture d'un microsysteme capteur sélectif à NO ₂ -----	221
1.1 Choix de la structure sensible et optimisation des conditions opératoires. -----	221
1.2 Performances avec filtre de nanocônes/nanodisques -----	225
1.3 Optimisation des performances grâce à une méthodologie d'exposition originale -----	227
II. Sélection des filtres les plus performants -----	229
III. Microcapteur avec filtre intégré -----	232
3.1 Microcapteur avec couche filtrante d'indigo intégrée -----	233
3.1.1 Caractérisation électrique du microcapteur -----	233
3.1.2 Résultats expérimentaux sous flux gazeux -----	234
3.2 Microcapteur avec couche filtrante à membrane hybride suspendue -----	235
3.2.1 Stratégie pour la membrane suspendue -----	235
3.2.2 Choix du matériau filtrant -----	236
3.2.3 Procédé -----	236
IV. Bilan -----	237
Références -----	239
 CONCLUSION -----	 241

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis le début de l'ère industrielle, l'accroissement continu de la productivité et le développement incessant du trafic automobile ont largement contribué à la dégradation d'un élément vital de notre planète : l'air. Ainsi depuis plusieurs années, la pollution atmosphérique est devenue un problème non seulement écologique mais également de santé publique devant lequel il faut réagir activement afin de préserver notre environnement. Cette prise de conscience a poussé notre société à mettre en place une surveillance au sein des différentes agglomérations. Ces dispositifs font appel à l'utilisation d'analyseurs de gaz qui présentent d'une part, du fait de leur principe de mesure, l'avantage d'être très sélectifs quant à la nature du polluant détecté, et d'autre part, des temps de réponse acceptables pour satisfaire à la mesure en continu des polluants. Toutefois, malgré leurs bonnes caractéristiques métrologiques, ces appareils présentent des inconvénients importants notamment pour assurer une cartographie des espèces polluantes avec une grande résolution spatiale, à savoir un coût de mise en service et de maintenance très élevé (encombrement important, fonctionnement en atmosphère contrôlée,...) peu compatible avec les moyens mis en jeu dans la mesure de la qualité de l'air. Aujourd'hui, un nouveau besoin émerge : celui d'organiser à grande échelle des réseaux d'appareillages satisfaisant à la mesure de faibles concentrations en gaz afin de pouvoir densifier les cartographies de mesure. Ce besoin justifie le développement de systèmes métrologiques plus simples et surtout moins onéreux, permettant tout de même de conserver des performances adaptées aux exigences de la surveillance de la qualité de l'air. La conception de microcapteurs chimiques sélectifs aux différentes espèces polluantes devient alors nécessaire. C'est pourquoi les travaux de recherche sur des structures capteurs visant à la détection de diverses espèces polluantes telles que les Composés Organiques Volatils (COV), les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, l'ozone, ont connu un engouement récent au sein de Laboratoires de Recherche universitaires mais aussi industriels.

La plupart de ces capteurs sont actuellement de type résistifs à semi-conducteurs, constitués d'une couche mince de matériau semi-conducteur dont le taux de dopage est modulé par la concentration du gaz en présence qui injecte, ou piège, des porteurs de charge libres à partir de la surface exposée à l'environnement gazeux. Les avantages majeurs de cette méthode de transduction sont : sa grande simplicité de mise en œuvre, la réalisation potentielle des capteurs au moyen des technologies classiques de la micro électronique, ainsi que l'insertion aisée des structures au sein d'unités de traitement du signal installées en amont du capteur. Cependant, nombre d'entre eux présentent de préjudiciables dérives des réponses dans le temps. Bien loin d'être sélectifs, ils montrent plutôt une sélectivité qualifiée de "catégorielle", c'est-à-dire associée à une classe de gaz aux propriétés chimiques voisines. Afin de pallier ce manque de sélectivité, de nombreuses recherches se sont focalisées sur la mise en œuvre d'une matrice de capteurs présentant des sensibilités catégorielles suffisamment différentes vis-à-vis d'un gaz, la sélectivité étant obtenue par discrimination au moyen de traitements informatiques des données métrologiques. S'il est envisageable de

reconnaître un composé gazeux par ce moyen, il est difficile d'envisager sa mesure du fait de l'importante incertitude inhérente au principe employé intégrant des capteurs aux paramètres métrologiques non idéaux. Les capteurs de gaz actuellement développés sont donc difficilement utilisables en tant que tel, afin de réaliser la métrologie de la qualité de l'air. Ce challenge scientifique reste donc d'actualité.

Parmi les gaz de la pollution atmosphérique, en particulier en milieu urbain, les espèces ozone (O_3) et dioxyde d'azote (NO_2) sont les composés dont la détection est de prime importance. Ces gaz sont connus pour être très nocifs pour la santé même à de basses concentrations : l'ozone et le dioxyde d'azote produisent notamment une altération progressive des fonctions pulmonaires. Malgré les efforts déployés depuis plusieurs années par les constructeurs automobiles visant à la diminution des rejets polluants gazeux, la production d'ozone ne cesse de croître, et les émissions de dioxyde d'azote restent constantes. Le travail présenté à travers ce manuscrit se restreint à l'optimisation de microsystèmes capteurs de gaz de pollution atmosphérique, ozone et dioxyde d'azote, pour parvenir à une détection sélective des polluants gazeux. Il vise à détecter sélectivement l'ozone et le dioxyde d'azote dans le contexte de la mesure de la pollution atmosphérique.

Notre stratégie repose tout d'abord sur le choix judicieux des matériaux sensibles qui permettront d'obtenir des sensibilités importantes et des seuils de détection particulièrement faibles vis-à-vis des deux gaz oxydants ciblés (ozone et dioxyde d'azote) en regard des faibles quantités de gaz présentes dans l'atmosphère. Les phthalocyanines métalliques étant préférentiellement sensibles aux gaz oxydants, elles permettent d'obtenir un premier degré de sélectivité. Dans un second temps, si la sélectivité de mesure vis-à-vis de O_3 est obtenue grâce à une méthodologie de travail judicieuse, la sélectivité vis-à-vis de NO_2 repose sur la mise en œuvre d'une structure filtrante installée en amont des microcapteurs de gaz. L'objectif consiste donc à éliminer le gaz interférent, en l'occurrence l'ozone, tout en préservant intégralement le dioxyde d'azote que l'on souhaite quantifier. Notre travail consista en premier lieu à l'évaluation des filtres pour l'ozone sans interaction avec NO_2 . Le choix s'est porté sur un matériau moléculaire, l'indigo, connu pour sa réactivité vis-à-vis de O_3 , et des nanomatériaux carbonés. Pour ces derniers, différents facteurs de forme peuvent être initialement choisis. De plus, leurs textures, leurs morphologies et leur chimie de surface sont aisément modulables par traitements thermique, chimique et mécanique, ce qui permet d'étendre le panel de matériaux potentiels et d'identifier les facteurs d'influence sur la réactivité de ces matériaux avec les espèces gazeuses. L'association du filtre et de sa structure sensible a conduit à l'élaboration de divers prototypes de microsystèmes optimisés.

Le premier chapitre exposera le contexte de l'étude avec les normes environnementales, l'état de l'art des capteurs chimiques existants, leurs atouts et insuffisances, ainsi que les stratégies possibles et retenue pour atteindre la sélectivité vis-à-vis de l'ozone et du dioxyde d'azote. Les protocoles expérimentaux relatifs aux tests de filtration et la présentation détaillée des moyens de caractérisation retenus pour les matériaux filtrants seront développés lors du second chapitre. Les chapitres III et IV traiteront respectivement de l'évaluation des performances de filtration de l'indigo et des nanocarbones. Une contribution à la compréhension des interactions entre les gaz oxydants et les filtres y sera aussi décrite.

| INTRODUCTION

Enfin, le chapitre V proposera un comparatif des différents filtres en termes de rendement de filtration et de durabilité, leurs améliorations possibles et finalement un microsystème capteur complet, sélectif au NO_2 grâce à un filtre chimique optimisé, testé et prototypé pour conclure cette étude.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Sommaire Chapitre 1 : Etat de l'art

I. La pollution atmosphérique -----	13
1.1 Termes et définitions -----	13
1.2 Les principaux polluants atmosphériques -----	16
1.2.1 Le dioxyde d'azote NO ₂ -----	17
1.2.2 L'ozone O ₃ -----	18
II. Méthodes normalisées de surveillance de la qualité de l'air -----	19
III. Classification des capteurs de gaz -----	22
3.1 Les capteurs catalytiques -----	22
3.2 Les capteurs à cellules électrochimiques -----	23
3.2.1 Les capteurs potentiométriques -----	23
3.2.2 Les capteurs ampérométriques -----	24
3.3 Les capteurs à semi-conducteurs -----	24
3.4 Les autres types de capteurs de gaz -----	26
IV. A propos de la détection sélective au moyen de capteurs de gaz -----	27
4.1 Sélectivité par le choix du matériau sensible -----	28
4.2 Sélectivité par association de plusieurs capteurs -----	30
4.3 Sélectivité par ajout d'un élément filtrant -----	32
4.3.1 Les filtres catalytiques -----	32
4.3.2 Les filtres physiques -----	32
4.3.3 Les filtres à empreintes moléculaires -----	33
V. Stratégie retenue pour la détection de NO ₂ dans l'air -----	33
5.1 Positionnement et stratégie globale -----	33
5.2 Présentation du capteur de gaz à matériau sensible organique -----	34
Références -----	40

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

I. La pollution atmosphérique

1.1 Termes et définitions

Le développement technologique associé à la rapidité et à la facilité d'accès aux informations par le biais d'internet permettent aux populations d'enrichir leurs connaissances dans de nombreux domaines. De ce fait, de plus en plus de personnes sont sensibilisées à la qualité de l'air que nous respirons tous les jours. Que ce soit sur notre lieu de travail, à notre domicile ou dans les transports, nous inhalons à chaque inspiration une grande quantité de molécules gazeuses dont certaines peuvent gravement affecter notre santé. Aujourd'hui, nous sommes très exigeants sur le confort de notre domicile. Les progrès en domotique nous permettent de contrôler la température, la luminosité (artificielle ou naturelle), l'humidité mais également l'ouverture sur le monde qui nous entoure, d'un simple geste. Toutes ces attentes se généralisent et couvrent également le domaine de la qualité de l'air intérieur et extérieur. Nous voulons en effet que notre environnement ne menace pas notre bien être et notre santé.

Au fil des années, les institutions gouvernementales se sont appliquées à réglementer la production de certains gaz polluants, limitant leur production à l'échelle mondiale à l'aide de quota. La pollution de l'air, en plus d'être un problème écologique, devient un véritable problème de santé publique. La notion de pollution atmosphérique est difficile à définir compte tenu du grand nombre d'espèces présentes dans l'air atmosphérique, de la diversité des agents polluants, de leurs interactions mutuelles, de l'influence des conditions météorologiques et enfin de l'évolution de chacune de ces espèces au cours du temps (évolution par réaction chimique ou par dispersion géographique).

Néanmoins, la définition la plus complète de la pollution atmosphérique est décrite par la loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie [1] :

"Constitue une pollution atmosphérique au sens de la présente loi l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives."

Chaque activité humaine génère des polluants en plus ou moins grandes quantités qui diffèrent selon leurs sources d'émission. Ainsi, les polluants gazeux industriels ne sont pas semblables en nature et en quantité à ceux issus du trafic routier. La surveillance de la qualité de l'air est une mission complexe et bien définie, qui utilise un jargon spécifique pour décrire

son contexte scientifique et technique. L'article R. 221-1 du Code de l'environnement [2] donne le glossaire des termes caractéristiques les plus fréquemment utilisés :

- **air ambiant** : air extérieur de la troposphère, à l'exclusion des lieux de travail tels que définis à l'article R. 4211-2 du code du travail et auxquels le public n'a normalement pas accès.
- **polluant** : toute substance présente dans l'air ambiant et pouvant avoir des effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble.
- **niveau de polluant atmosphérique** : concentration d'un polluant dans l'air ambiant ou la masse de son dépôt sur les surfaces en un temps donné.

Les niveaux de polluant atmosphérique sont fixés par une réglementation européenne à différentes valeurs de concentration, celles-ci correspondant à des niveaux de toxicité. La loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 définit ainsi cinq niveaux [1] :

- **objectif de qualité** : niveau à atteindre à long terme et à maintenir, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble.
- **valeur cible** : niveau à atteindre, dans la mesure du possible, dans un délai donné, fixé afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou l'environnement dans son ensemble.
- **valeur limite** : niveau à atteindre dans un délai donné, à ne pas dépasser, fixé sur la base des connaissances scientifiques afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble.
- **seuils d'information et de recommandation** : niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de groupes particulièrement sensibles au sein de la population et qui rend nécessaires l'émission d'informations immédiates et adéquates à destination de ces groupes et des recommandations pour réduire certaines émissions.
- **seuil d'alerte** : niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé de l'ensemble de la population ou de dégradation de l'environnement, justifiant l'intervention de mesures d'urgence.

De nombreuses espèces sont présentes dans l'air atmosphérique. Il est majoritairement composé de diazote N_2 (78 %) et de dioxygène O_2 (21 %) qui sont des molécules vitales pour l'être humain. Le pourcentage restant est composé d'un grand nombre de molécules plus ou moins agressives pour l'homme ou son environnement. Les deux éléments les plus concentrés sont l'argon Ar avec 0,93 % et le dioxyde de carbone CO_2 avec 0,035 %. On trouve également du monoxyde d'azote NO ($5 \cdot 10^{-4}$ %), du dioxyde d'azote NO_2 ($2 \cdot 10^{-6}$ %) ou de l'ozone O_3 ($1 \cdot 10^{-6}$ %). Dans cette gamme de concentration, l'unité n'est plus le pourcentage, mais une sous division : le ppm (partie par million) ou le ppb (partie par milliard), tel que 1 %

$= 1.10^4 \text{ ppm} = 1.10^7 \text{ ppb}$. Notons que ces deux unités sont définies par un rapport de volume : un ppb représente un volume de gaz polluant dilué dans un milliard du même volume d'air.

En fonction des activités industrielles, routières et agricoles, les polluants rejetés et leurs concentrations peuvent être foncièrement différents. Le point commun à la plupart de ces effluents est l'augmentation des affections pulmonaires chez les personnes présentant des difficultés respiratoires. Le dioxyde d'azote pénètre dans les voies respiratoires où il fragilise la muqueuse pulmonaire. Aux concentrations rencontrées habituellement en milieu urbain, le dioxyde d'azote provoque une hyperréactivité bronchique chez les asthmatiques. D'un point de vue environnemental, le dioxyde d'azote se transforme en acide nitrique en présence de molécules d'eau et contribue ainsi au phénomène de pluie acide. Cette réaction peut être décrite par l'équation suivante :



L'ozone quant à lui, s'imisce dans les fines ramifications de l'appareil respiratoire engendrant toux et essoufflements. Chez les patients asthmatiques, il multiplie le risque de crises aiguës. L'ozone est également agressif pour les muqueuses oculaires.

D'un point de vue environnemental et économique, l'ozone provoque des nécroses localisées principalement sur les feuilles de certaines plantes et inhibe le processus de photosynthèse. Il provoque également un vieillissement prématuré des matériaux (bois, caoutchouc, métaux) préoccupant notamment les manufacturiers de pneumatiques.

Dans le contexte de la surveillance de la qualité de l'air, les polluants gazeux peuvent être classés en fonction de leur répartition géographique. Selon ce formalisme trois types de pollution peuvent être différenciés :

- **la pollution de proximité**, également appelée pollution locale ou urbaine. Elle provient principalement de gaz émis localement par les automobiles, les industries de proximité ou encore les chauffages individuels et les fumées de cigarettes. Ce type de pollution est localisé à proximité des grands axes de circulation, particulièrement durant les heures de pointes, ou dans certains quartiers où les conditions sont peu favorables à une bonne dispersion,
- **la pollution régionale**, due à la dispersion spatiale de la pollution urbaine. Le rayonnement de cette pollution dépend fortement des conditions météorologiques, tels que les pluies ou le vent. Les pluies acides sont un exemple typique de pollution régionale. Elles résultent de la formation d'un composé acide par réaction de certaines molécules gazeuses avec l'humidité de l'air,
- **la pollution globale** concerne la pollution qui se manifeste à l'échelle de la planète. Elle porte sur les polluants responsables de la dégradation de l'atmosphère à grande échelle. Les deux phénomènes les plus médiatisés sont la destruction de la couche d'ozone troposphérique due aux composés chlorés, les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrocarbures hydrogénés (halons) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), ainsi

que le réchauffement du globe par effet de serre lié en partie à l'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone CO₂.

Ne pouvant être exhaustifs, nos travaux sont focalisés sur les principaux responsables de la pollution urbaine, c'est-à-dire limitée à l'échelle d'une agglomération. Plus particulièrement, compte tenu de leur niveau de toxicité pour l'être humain même à faibles concentrations et de leur présence en milieu extérieurs et intérieurs (habitacles, maisons individuelles, immeubles, industries), nous nous sommes restreints aux polluants oxydants tels que le dioxyde d'azote et l'ozone. Le besoin d'une surveillance en temps réel de ces espèces gazeuses apparaît comme primordial pour la protection de la population et de l'environnement par le déclenchement des procédures d'information ou d'alerte.

1.2 Les principaux polluants atmosphériques

Si l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recense les espèces chimiques considérées comme pouvant provoquer un effet nocif, les limites de concentration d'exposition pour chaque polluant sont fixées par des directives européennes. A l'échelle nationale, le ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement confie aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) la mission quotidienne d'informer la population sur la qualité de l'air qu'elle respire. Le tableau 1-1 reprend les principales espèces surveillées ainsi que les valeurs retenues par le Parlement européen dans la directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe [3] :

Polluant	Objectif de qualité	Seuil d'information	Seuil d'alerte
Particules en suspension (PS)	20 µg.m ⁻³ en moyenne annuelle	75 µg.m ⁻³ en moyenne sur 24 h	150 µg.m ⁻³ en moyenne sur 24 h
Dioxyde de soufre (SO ₂)	50 µg.m ⁻³ en moyenne annuelle	50 µg.m ⁻³ en moyenne horaire	125 µg.m ⁻³ en moyenne horaire
Dioxyde d'azote (NO ₂)	40 µg.m ⁻³ en moyenne annuelle	200 µg.m ⁻³ en moyenne horaire	400 µg.m ⁻³ en moyenne horaire
Ozone (O ₃)	100 µg.m ⁻³ en moyenne sur une journée de 8 h	180 µg.m ⁻³ en moyenne horaire	240 µg.m ⁻³ en moyenne horaire

Tableau 1-1: Les critères nationaux de la qualité de l'air.

Comme nous pouvons le voir, l'OMS, le Parlement européen ainsi que l'ensemble des réseaux de contrôle de la qualité de l'air, reconnaissent le µg.m⁻³ comme unité de mesure. Dans la thématique scientifique des capteurs chimiques de gaz, l'unité communément utilisée reste le ppm ou le ppb. C'est pourquoi dans ce manuscrit nous utiliserons principalement ces deux dernières unités. Le tableau 1-2 donne la correspondance entre les deux unités normalisées pour exprimer les concentrations des principaux polluants gazeux.

Polluant	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Concentration en µg.m ⁻³ équivalent à 1 ppb
Dioxyde de soufre (SO ₂)	64,06	2,62
Dioxyde d'azote (NO ₂)	46,01	1,88
Ozone (O ₃)	48,00	1,96

Tableau 1-2: Tableau de correspondance entre ppb et µg.m⁻³.

Le calcul du facteur de conversion s'effectue à partir de l'équation suivante :

$$C_{\mu\text{g}} = \frac{M \times C_{\text{ppb}} \times T_0}{V_{m0} \times T} \quad (1.2)$$

avec $C_{\mu\text{g}}$ la concentration en gaz exprimée en µg.m⁻³,

M la masse molaire du gaz,

C_{ppb} la concentration en gaz exprimée en ppb,

T_0 la température dans les conditions normales avec $T_0 = 273,15$ K,

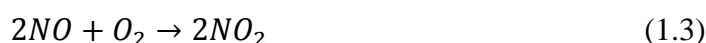
V_{m0} le volume molaire dans les conditions normales avec $V_{m0} = 22,4 \times 10^{-3}$ m³,

et T la température du gaz en Kelvin.

Comme stipulé auparavant, nous nous sommes focalisés sur les gaz oxydants et plus particulièrement le dioxyde d'azote et l'ozone. Avant de décrire les procédures et moyens techniques de mesure de ces deux espèces, intéressons nous à leurs propriétés chimiques interconnectées.

1.2.1 Le dioxyde d'azote NO₂

Parmi toutes les molécules gazeuses présentes dans l'atmosphère, le dioxyde d'azote reste un des polluants les plus difficiles à contrôler. Il se forme dans l'atmosphère à partir du monoxyde d'azote (NO), qui se dégage essentiellement lors de la combustion de carburants fossiles (trafic routier, chauffage individuel, industrie). La réaction d'oxydation du monoxyde d'azote est la suivante :



NO₂ est un gaz brun rougeâtre, inflammable et possédant une odeur caractéristique. Ce gaz oxydant fort s'attaque directement aux poumons, les fragilisant contre les agressions infectieuses. A faibles concentrations, les conséquences médicales sont une gêne respiratoire et des douleurs thoraciques telles qu'une hyper-réactivité bronchique. Sur des sujets sensibles, son effet est une augmentation des problèmes respiratoires chroniques comme l'asthme. A de fortes concentrations, supérieures à 200 µg.m⁻³, ce gaz est fortement toxique.

La molécule de NO₂ se compose de deux atomes d'oxygène liés à un atome d'azote par une liaison simple et une liaison double. Cette différence de liaison entraîne une instabilité de la structure qui alterne continuellement entre liaison simple et liaison double. La structure effective de la molécule se trouve en réalité entre les deux représentations limites. On parle alors de mésomérie.

La figure 1-1 reprend les deux représentations de Lewis de la molécule de NO₂ :

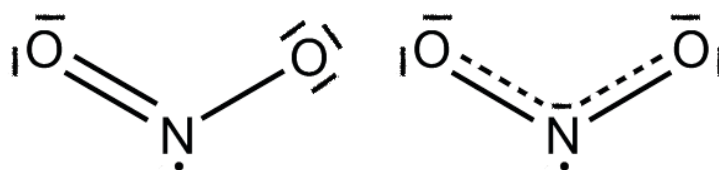
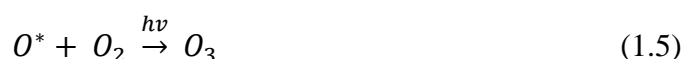


Figure 1-1: Représentation de Lewis des formes mésomères de la molécule de dioxyde d'azote.

Depuis le début du siècle, les concentrations en dioxyde d'azote (NO₂) et de monoxyde d'azote (NO) ont diminué d'environ 25% dans la plupart des agglomérations. Cette diminution est à mettre en relation avec les améliorations technologiques apportées aux véhicules de tous types, notamment la généralisation du pot catalytique. Cependant, l'augmentation actuelle de la concentration de NO et de NO₂ en milieu urbain est directement liée à une intensification du trafic routier aux heures de pointe. Ceci permet d'expliquer en partie pourquoi les niveaux relevés dans l'atmosphère urbaine sont plus importants que ceux mesurés en zone rurale.

1.2.2 L'ozone O₃

L'ozone est un gaz naturellement présent dans notre atmosphère. C'est un constituant indispensable de la stratosphère assurant un rôle primordial de filtre anti-UV, mais dans la troposphère, c'est un polluant secondaire majeur issu de la transformation photochimique d'autres espèces. Les réactions 1.4 à 1.5 décrivent les étapes de formation d'ozone à partir du dioxyde d'azote :



La réaction 1.6 permet de justifier qu'à proximité des sources directes de NO, l'ozone est en concentration limitée puisqu'il est consommé par la réaction avec NO pour former NO₂ et O₂. Cette réaction permet d'expliquer également que les concentrations de NO₂ en zones urbaines sont importantes (proximité des sources d'émissions directes de NO) alors que O₃ est majoritairement présent en zone rurale (peu de NO).

L'ozone est une variété allotropique de l'oxygène, bien moins stable que le dioxygène O₂. Il est formé de trois atomes d'oxygène et présente trois formes mésomères, comme le montre la figure 1-2.

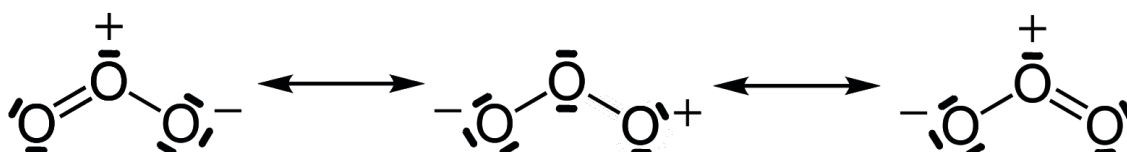


Figure 1-2: Représentation de Lewis des trois formes mésomères de la molécule d'ozone.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

On doit distinguer deux types d'ozone :

- le "bon ozone" scientifiquement désigné comme l'ozone stratosphérique. On le retrouve à de très fortes concentrations dans la stratosphère terrestre, à une altitude comprise entre 15 et 20 km. Il joue un rôle vital pour les organismes vivants de notre planète puisqu'il absorbe une grande partie du rayonnement solaire.
- le "mauvais ozone", c'est-à-dire l'ozone troposphérique. On le retrouve à la surface de notre planète.

L'ozone est principalement utilisé dans le domaine du traitement des eaux usées et de la purification de l'eau potable. Il est utilisé pour éliminer les composés organiques nocifs, en particulier pesticides et herbicides, ou encore pour faciliter la décomposition des matières organiques. Cependant, rejeté dans notre atmosphère, l'ozone reste extrêmement nocif pour les poumons, les reins, le cerveau et les yeux. Il est notamment à l'origine de problèmes respiratoires tels que des crises d'asthme chez les sujets sensibles. Il contribue également à l'effet de serre. La pollution par l'ozone augmente de manière régulière depuis le début du siècle dans notre atmosphère et nos régions sont couramment soumises, durant la période estivale, à des pointes de pollution par l'ozone, en milieux urbain et rural.

La réaction entre le dioxyde d'azote et l'ozone (équations 1.4 et 1.5) peut s'écrire de la façon suivante :



L'équilibre chimique de réaction est déplacé en faveur de la réaction (1) en présence de rayonnement ultraviolet, c'est-à-dire des conditions de fort ensoleillement. L'ozone produit durant la journée (sens 1) est donc détruit pendant la nuit (sens 2). L'ozone et le dioxyde d'azote étant deux espèces gazeuses présentant des caractéristiques physico-chimiques proches (caractère oxydant fort, masses molaires semblables, encombrements stériques similaires, réactivités semblables avec les matériaux, gammes de concentration dans l'atmosphère identiques), leur détection sélective reste délicate et nécessite des méthodes de mesures judicieuses.

II. Méthodes normalisées de surveillance de la qualité de l'air

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la mesure de la concentration en polluants dans l'air, et plus généralement la surveillance de la qualité de l'air, sont assurées par un réseau national d'associations. Ces Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) sont des organismes agréés par le ministère de l'écologie et du développement durable, des transports et du logement ayant en charge la surveillance de la pollution troposphérique sur l'ensemble du territoire et pour obligation la communication de

leurs résultats aux autorités ainsi qu'à la population. Toutes ces associations sont regroupées au sein de la Fédération Atmo France.

L'ensemble des AASQA est accompagné dans sa démarche par deux organismes : l'ADEME et le LCSQA. L'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) assure la coordination technique de la surveillance de la qualité de l'air au niveau national et gère la Base de Données Nationale de Qualité de l'Air (BDQA). Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) intervient comme appui scientifique et technique des associations agréées et est composé de l'Ecole des Mines de Douai (EMD), de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) et du Laboratoire National d'Essais (LNE). Il contribue à l'amélioration de la qualité des mesures en réalisant des études théoriques et expérimentales.

Techniquement, la surveillance de la qualité de l'air s'effectue par différents moyens mettant en œuvre des méthodes de mesure normalisées : des appareils non mobiles appelés analyseurs et des structures portatives comme les tubes à diffusion passive. Les appareils non mobiles sont implantés dans des stations de mesure, à des lieux stratégiques, tels que les grands axes de circulation ou des zones rurales. Ces analyseurs de gaz mesurent de façon continue et automatique les concentrations de chaque espèce polluante. Ces analyseurs utilisent des méthodes de mesures spectroscopiques, offrant une grande sélectivité, des réponses en temps réel et une gamme de concentration étendue. Le tableau 1-3 regroupe les techniques d'analyses mises en œuvre dans les analyseurs de gaz commerciaux employés par les AASQA pour les quatre principales espèces surveillées.

Polluant	Technique de mesure
Particules en suspension (PS)	microbalance
SO ₂	fluorescence U.V.
NO _x (NO, NO ₂)	chimiluminescence
O ₃	photométrie U.V.

Tableau 1-3: Méthodes spectroscopiques utilisées pour la surveillance de la qualité de l'air.

Nous détaillerons les techniques utilisées pour la détection du dioxyde d'azote et de l'ozone dans le chapitre II puisqu'elles seront utilisées systématiquement pour garantir les concentrations en gaz présentes lors de nos mesures expérimentales en laboratoire.

En complément de ces analyseurs, les associations ont également recours à des méthodes de prise de mesure ponctuelle. Dans ce cas, un ou plusieurs systèmes prélèvent des échantillons d'air ou de particules pendant une durée déterminée et la concentration en polluant est ensuite analysée en différé en laboratoire. Ce type d'analyse est également employé pour effectuer des campagnes de mesures prospectives, dans le but d'implanter une station de surveillance. Les systèmes de prélèvement cités ci-dessus sont appelés tubes à

diffusion passive. Ces tubes contiennent un matériau absorbant spécifique pour chaque polluant ciblé. L'analyse réalisée a posteriori en laboratoire fournit une information sur la quantité globale de polluant adsorbée durant toute la période d'exposition. Ces systèmes ne permettent ni de détecter les pics de pollution, ni de connaître l'évolution de la concentration durant la durée du prélèvement.

Les tubes à diffusion passive reposent sur la diffusion sans mouvement d'air forcé des polluants jusqu'à un piège constitué par un absorbant spécifique. La loi de diffusion qui décrit le phénomène mis en jeu obéit à la première loi de Fick :

$$J = -D \times \text{grad } C \quad (1.8)$$

où J représente le flux de diffusion,

C est la concentration en gaz,

et D correspond au coefficient de diffusion.

Les produits issus des réactions chimiques entre les polluants et l'absorbant sont analysés en laboratoire. La quantité de produits de réaction permet de déduire la concentration du polluant ciblé dans l'air. Le tableau 1-4 donne les différentes substances chimiques employées comme absorbant en fonction du polluant considéré.

Polluant	Absorbant spécifique
SO ₂	Carbonate de potassium + glycol
NO ₂	Triéthanolamine (TEA)
O ₃	1,2 di(4-pyridyl)éthylène (DPE)

Tableau 1-4: Absorbants spécifiques employés dans les tubes à diffusion passive.

Comme nous pouvons le constater, il existe un gap technologique entre ces deux techniques d'échantillonnage. Les analyseurs de gaz mesurent une seule espèce gazeuse en s'affranchissant des espèces interférentes. Cette sélectivité est acquise par l'implantation de méthodes de mesure adaptées à chaque polluant. De plus, la précision, l'étendue de la gamme d'analyses ainsi qu'un temps de réponse efficace font des analyseurs des appareils bien adaptés au contrôle de la qualité de l'air.

Malgré de bonnes caractéristiques métrologiques, ces appareils nécessitent une lourde infrastructure qui n'est pas favorable à un fort déploiement. En effet, leur bon fonctionnement est conditionné par un environnement de travail régulé en température et en humidité. Ainsi, pour étudier l'évolution des polluants du point de vue géographique, les associations utilisent préférentiellement les tubes à diffusion passive en raison de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Leur point faible reste bien évidemment la nécessité d'avoir recours à une analyse en laboratoire pour estimer la concentration d'un polluant correspondant à l'ensemble de la période d'exposition et ne permet pas de répondre favorablement à une surveillance en temps réel.

Au vu de ces observations, il semble difficile d'allier précision, mesures temps réel et portabilité. Depuis plusieurs années, l'évolution technologique permet d'envisager des solutions alternatives économiquement attractives et dont les performances métrologiques se rapprochent de plus en plus des analyseurs commerciaux : les capteurs de gaz. Ces derniers mettent en œuvre des techniques physiques ou chimiques pour obtenir la concentration du polluant ciblé.

III. Classification des capteurs de gaz

Un capteur chimique en général, et un capteur de gaz en particulier, est un dispositif qui permet la traduction directe de la concentration d'une espèce chimique (la mesurande) en un signal transmissible, usuellement électrique ou optique. Le capteur est destiné au suivi "en temps réel" d'une espèce chimique dans un milieu gazeux ou liquide.

Il est constitué d'une partie assurant la reconnaissance chimique couplée à un système de transduction. Le principe de détection est basé sur l'interaction entre le corps d'épreuve du capteur, constitué par le matériau sensible, et l'espèce cible qui donne lieu à un échange électronique ou ionique. Deux grandes classes de matériaux peuvent assurer cette fonction :

- les métaux et les semi-conducteurs donnant lieu à un échange électronique,
- les conducteurs ioniques résultant en un échange d'ions.

De fortes demandes en capteurs chimiques, et plus particulièrement en capteurs de gaz, sont actuellement exprimées dans les domaines de l'environnement, de la sécurité, du biomédical ainsi que dans l'industrie des procédés chimiques. Des applications "grand public", telles que la domotique et l'automobile sont également très demandeuses en capteurs de gaz. Aujourd'hui seuls trois types de capteurs de gaz utilisant des matériaux solides ont conduit à des développements industriels conséquents.

3.1 Les capteurs catalytiques

Les capteurs catalytiques consistent en des calorimètres miniatures utilisés pour mesurer l'énergie libérée lors de l'oxydation d'un gaz combustible [4-7]. On exploite directement le caractère exothermique du craquage d'un gaz au contact d'un catalyseur. L'élément sensible est constitué d'un oxyde à grande surface spécifique supportant un catalyseur métallique et dans lequel est inclus un fil de platine. Ce fil possède deux fonctions : d'une part, il sert à chauffer l'oxyde à la température de travail adéquate (entre 500 et 800°C) et d'autre part, il constitue le transducteur puisque les variations de sa résistance permettent de déterminer les changements de températures provoqués par l'oxydation des gaz inflammables. Le fonctionnement de ces capteurs nécessite la présence d'oxygène et ne permet donc pas de travailler dans des milieux non oxydants tels que l'azote pur, par exemple. Du fait de son principe de fonctionnement, ce type de capteur présente une faible sélectivité et détecte la quasi totalité des hydrocarbures. Historiquement, les capteurs catalytiques ont été les premiers capteurs de gaz développés de façon industrielle au début des années 1960. Ils sont très utilisés dans le contrôle-sécurité pour détecter principalement le méthane (CH_4).

Technologiquement, les problèmes de durée de vie et d'empoisonnement constituent les limitations majeures des produits commercialisés. L'abaissement de la consommation d'énergie électrique peut être obtenue au moyen de dispositifs intégrés réalisés à l'aide des techniques classiques de la micro-électronique [8,9].

3.2 Les capteurs à cellules électrochimiques

Ces dispositifs mettent en jeu un (ou des) conducteur(s) ionique(s) solide(s) inséré(s) entre deux membranes [10-14]. L'espèce gazeuse à analyser s'échange directement avec les ions mobiles de la membrane exposée à l'atmosphère extérieure. Lorsqu'il y a modification de la concentration de l'espèce mobile à la surface du matériau (par exemple consommation d'oxygène pour un oxyde), il y a déplacement des charges donc création d'un champ électrique dû à la répartition inhomogène des ions entre la surface et le volume du conducteur ionique. L'état d'équilibre est atteint lorsque la force de diffusion chimique due au gradient des espèces s'oppose exactement à la force électrique qui en résulte. La face non exposée au gaz est en interaction avec une référence chimique qui est souvent constituée d'une électrode solide. Parmi cette famille de capteurs, on distingue deux types de capteurs à cellules électrochimiques.

3.2.1 Les capteurs potentiométriques

L'application de la loi de Nernst montre que la différence de potentiel électrique E entre les deux faces de l'électrolyte solide est proportionnelle à $\log(C/C_{ref})$ où C est la concentration en gaz au niveau de l'électrode de travail et C_{ref} est la concentration de référence maintenue constante sur la face opposée. Le capteur dit "potentiométrique" exploite directement la mesure de cette différence de potentiel E afin de délivrer une information relative à la pression partielle en gaz à détecter. A l'électrode de travail, les ions susceptibles d'échange avec le gaz en présence sont d'un seul type, conduisant ainsi à une détection sélective par principe.

Le capteur commercial de type potentiométrique le plus répandu est la jauge à oxygène à base de zircone (ZrO_2). Ce capteur, développé dans les années 1960 et utilisé ensuite dans les industries métallurgiques (dosage de l'oxygène dans les aciers fondus), est aujourd'hui intégré dans de nombreux véhicules pour l'optimisation de la combustion. La régulation des moteurs à l'aide de sondes à oxygène permet d'une part des gains énergétiques et, d'autre part, l'abaissement des rejets toxiques [15-17]. En effet, l'efficacité des catalyseurs dits trois voies (CO , NO_x et hydrocarbures imbrûlés) dépend beaucoup de la composition du mélange fuel/air. Les sondes à oxygène à électrolyte solide sont particulièrement bien adaptées pour suivre ce rapport combustible/comburant. Lors du passage à la "stœchiométrie", c'est-à-dire pour un rapport $\lambda = \text{fuel/air}$ égal à 1, on bascule d'un mélange riche en oxygène à un mélange pauvre en oxygène. Ces capteurs sont communément appelés sondes "Lambda".

3.2.2 Les capteurs ampérométriques

Le courant ionique traversant une cellule électrochimique polarisée, et associée à une barrière de diffusion, est directement proportionnel à la concentration en gaz C à détecter présent au niveau de l'électrode de travail. Le gaz sous sa forme ionisée est "pompe" à travers la structure avec un courant artificiellement limité au moyen de la barrière de diffusion constituée de céramique ou de verres frittés poreux.

La régulation des moteurs à combustion à la stœchiométrie ne nécessite pas une grande sensibilité du capteur à oxygène employé du fait des grandes variations de concentration en oxygène existant à ce point de fonctionnement. Cette application est le marché type du capteur potentiométrique d'oxygène à sonde "Lambda". En revanche, la régulation des moteurs diesel dont le fonctionnement est optimum pour un mélange pauvre (excès d'oxygène) nécessite une concentration bien définie. Le capteur d'oxygène employé devra ici présenter une sensibilité suffisante afin de répondre à cette exigence. Un capteur à électrolyte solide en mode ampérométrique présente une réponse en courant proportionnelle à la concentration en oxygène et offre donc une meilleure sensibilité que la sonde "Lambda" dans cette gamme de concentration. Un tel capteur à zircone est couramment employé afin de réaliser la régulation en mélange pauvre de moteurs à combustion. Des capteurs ampérométriques miniaturisés réalisés à l'aide d'une structure composée d'une couche mince de zircone déposée sur un substrat d'alumine faisant également office de barrière de diffusion ont été commercialisés en tant que capteurs d'oxygène.

En dehors de l'oxygène, les possibilités de détection d'autres espèces chimiques au moyen des capteurs à cellule électrochimique sont en principe très grandes, puisqu'il suffit de disposer d'un conducteur ionique dont l'espèce mobile est identique à l'espèce ionisée à analyser. Parmi les nombreuses possibilités, on peut citer par exemple la détection du SO_2 à l'aide de sulfates, du NO_2 par des nitrates ou du CO et CO_2 avec des carbonates. Des sociétés, telle qu'Oldham, commercialisent des détecteurs de gaz toxiques à base de cellules électrochimiques au sein de modules permettant la détection des gaz CO , H_2S , NO , NO_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2 , NH_3 , HF , O_3 , PH_3 , ClO_2 ,... Les seuils de détection affichés peuvent être relativement élevés. Les sensibilités obtenues sont moyennes et restent globalement très inférieures à celles relevées pour les structures à semi-conducteurs qui seront évoquées dans le paragraphe suivant. Dans leur version solide, le principe des capteurs électrochimiques étant basé sur le déplacement d'ions au sein d'un électrolyte, il peut être nécessaire de maintenir la structure à relativement haute température (de l'ordre de 500°C) afin que la cinétique de réponse soit suffisante (quelques dizaines de secondes). Les produits commerciaux mentionnent l'existence d'une dérive de la réponse qui peut atteindre 10 % par mois ainsi que l'existence d'interférences potentielles dues à la présence de certains gaz tels que les hydrocarbures.

3.3 Les capteurs à semi-conducteurs

Ce dernier type de dispositif capteur utilise des matériaux qui présentent des variations de résistance électrique en fonction de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés [18-

24]. Pour cela, certains oxydes métalliques à caractère semi-conducteur constituent des matériaux bien adaptés. En effet, ils présentent deux caractéristiques efficaces :

- une résistivité électrique sous air pur importante mais néanmoins facilement mesurable,
- une variation relative de résistivité engendrée par les gaz à détecter suffisamment importante, pour que des mesures soient réalisables avec de l'instrumentation classique.

Le choix du matériau sensible dépend en particulier de la nature du gaz à détecter. L'oxyde métallique SnO_2 est un des matériaux les plus utilisés pour ce type d'application. La composition de ce matériau est généralement affectée par des écarts à la stoechiométrie qui lui confèrent un caractère semi-conducteur de type n. L'adsorption d'un gaz réducteur, donc donneur d'électrons, conduit à une augmentation de la conductivité électrique du matériau. Le cas le plus généralement rencontré est celui de la détection de gaz réducteur (CO , H_2 , CH_4 , hydrocarbures,...) dans l'air, donc en milieu oxydant. Un semi-conducteur de type p sera, à l'inverse, utilisé pour la détection de gaz oxydants.

Dans les deux cas, ce transfert de charge nécessite l'ionisation du gaz au contact du matériau et ceci justifie le choix de matériaux présentant une grande activité catalytique. Les gaz adsorbés à la surface de l'oxyde métallique modulent sa concentration en porteurs de charge majoritaire au moyen :

- d'un transfert de charge direct réversible entre les molécules de gaz adsorbées et le matériau,
- d'une modulation réversible de la concentration en défauts à la stoechiométrie du semi-conducteur, en relation avec la concentration en gaz présent dans l'atmosphère ambiante, via des équilibres successifs d'adsorption physique et chimique.

Les réactions chimiques ayant lieu sur la surface active sont multiples et mettent en jeu des phénomènes complexes où de nombreuses espèces adsorbées peuvent entrer en jeu. Celles-ci sont issues de gaz présents dans l'atmosphère et susceptibles de varier en fonction des conditions expérimentales de pression et de température (oxygène et groupements hydroxyles). Elles agissent comme promoteur ou inhibiteur vis-à-vis de l'adsorption des molécules du gaz cible et constituent donc des "éléments interférents" vis-à-vis du gaz à détecter. La détection ne sera donc pas sélective vis-à-vis d'un gaz particulier. De plus, ces espèces conditionnent souvent la stabilité du matériau dans le temps. Le manque de sélectivité vis-à-vis d'un gaz en particulier ainsi que la faible stabilité dans le temps de la réponse des capteurs constituent les points faibles des matériaux semi-conducteurs en tant qu'éléments sensibles dans l'application capteur de gaz.

Afin de présenter une grande surface spécifique offerte à l'adsorption du gaz, de manière à favoriser une sensibilité optimale, les matériaux semi-conducteurs sont le plus souvent élaborés sous la forme d'échantillons frittés et poreux. Cette morphologie polycristalline induit des problèmes de reproductibilité d'un capteur à l'autre car les

caractéristiques métrologiques sont fortement dépendantes des conditions de fabrication. Compte tenu de la nature des mécanismes réactionnels qui interviennent, et afin de favoriser la cinétique de réponse, ces capteurs à semi-conducteurs doivent travailler à des températures comprises entre 300°C et 500°C. Le choix de la température de travail s'avère parfois délicat car elle conditionne la nature ainsi que la concentration des états de surface, et par conséquent, la réactivité même du capteur.

Les premiers brevets concernant ces matériaux ont été déposés en 1962 au Japon par Seiyama (ZnO) et par Tagushi (SnO₂). Leur exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur à semi-conducteur commercial en 1968 (Société Figaro-Capteur TGS à base de SnO₂) destiné à la détection des fuites de gaz domestique. Cette société japonaise a ensuite proposé différentes versions de capteurs à base de SnO₂ pour la détection de gaz de ville (1980), de l'hydrogène sulfuré (1981), du monoxyde de carbone (1983). Au total, on peut évaluer à plus de 80 millions le nombre de capteurs SnO₂ actuellement en usage au Japon. La majorité des capteurs semi-conducteurs ont été commercialisés par la Société Figaro, soit directement, soit intégrés dans des systèmes de détection proposés par d'autres compagnies. Or, sur le plan international, il n'existe que peu d'entreprises qui fabriquent et commercialisent des capteurs à semi-conducteurs, et la Société Figaro se retrouve en position de quasi-monopole. Ces capteurs suscitent un fort intérêt car ils sont perçus comme des systèmes simples, et ils offrent de multiples intérêts compte tenu de la variété des matériaux susceptibles d'être utilisés, ainsi que des possibilités de miniaturisation et d'intégration dans des systèmes. Or, actuellement, malgré le large éventail de matériaux (ZnO, Fe₂O₃, NiO, CeO₂, TiO₂,...) présentant des variations de conductivité électrique pour certains gaz, seuls les capteurs à base de SnO₂ ont été développés industriellement à grande échelle.

Différentes évolutions de ce type de capteurs sont apparues sur le marché. La société MiCS (MicroChemical Systems, Neuchâtel, Suisse) propose en particulier des versions en couches minces déposées sur un substrat chauffant, qui permettent des miniaturisations de l'élément sensible, et donc une diminution de la puissance consommée qui est de l'ordre de quelques centaines de mW. De telles structures sont élaborées au moyen des techniques classiques de la micro-électronique sur silicium et offrent donc la possibilité d'une production de masse à bas coût.

Malgré tous les défauts mentionnés, les capteurs à semi-conducteurs du commerce, c'est-à-dire principalement ceux de type frittés, offrent des performances qui leur permettent d'être utilisés dans la sécurité et l'hygiène en milieux domestique et industriel, le contrôle des procédés industriels ou encore l'industrie agroalimentaire.

3.4 Les autres types de capteurs de gaz

D'autres types de dispositifs capteurs mettent en œuvre des méthodes de transduction différentes et utilisent des matériaux sensibles qui peuvent être de même nature que ceux exploités au sein des trois principaux types de capteurs précédemment évoqués. On peut citer :

- les capteurs utilisant un métal jouant le rôle de catalyseur constituant l'élément sensible d'une structure à effet de champ sur semi-conducteur [25] (capacité MOS,

diode Schottky, transistor à effet de champ,...). Ici, le matériau semi-conducteur ne sert pas de membrane sensible au gaz. La détection est assurée par métal catalytique et la réponse du capteur est liée aux variations du travail de sortie du métal provoquées par des gaz adsorbés. Lundström [4] a ainsi mis au point des dispositifs de type transistor à effet de champ sur silicium dont la grille est constituée de métal Palladium (Pd) en vue de détecter des gaz hydrogénés (NH_3 , H_2 , H_2S ,...),

- les capteurs utilisant des ondes acoustiques, notamment de surface (SAW : surface acoustic waves), produites et détectées sur substrat piézoélectrique [26-28]. L'adsorption d'un gaz sur une couche sensible, souvent constituée de matériau semi-conducteur organique, déposée sur la surface du cristal modifie la masse, éventuellement d'autres paramètres mécaniques voire électriques de cette couche et, en conséquence, les caractéristiques de propagation des ondes acoustiques de surface. Les gaz susceptibles d'être détectés au moyen de ce type de dispositif sont ceux les plus favorables aux mécanismes d'adsorption physique et/ou chimique avec le matériau sensible. Des capteurs SAW visant à la détection de gaz NO_2 à partir d'une couche sensible constituée de phtalocyanine de cuivre ont ainsi été étudiés [26],
- les capteurs optiques constitués d'une fibre optique recouverte d'un matériau sensible, souvent de type organique, dont l'indice optique est modifié par la présence de gaz à détecter [29]. Cette modification d'indice conduit à une variation des conditions de propagation de la lumière dans le guide. Si le guide est inséré dans une branche d'un interféromètre de Mac-Zehnder, il existe une différence de phase entre les deux ondes qui interfèrent après avoir subi deux trajets optiques différents. Il en résulte une variation de l'intensité lumineuse que l'on peut corrélérer avec la concentration du gaz à détecter. L'instrumentation nécessaire à ce type de capteur est assez complexe et lourde, ce qui explique leur faible développement commercial. Cependant certains capteurs optiques développés à partir des dispositifs intégrés sont très prometteurs : on pourra citer les recherches menées autour de structures émetteur/récepteur laser permettant la mesure de l'absorption d'un rayonnement dont la longueur d'onde est directement associée à la signature d'un gaz particulier. Ce type de capteur, qui se rapproche d'un analyseur intégré, est sélectif par nature.

IV. A propos de la détection sélective au moyen de capteurs de gaz

Dans le cas le plus général, dans le cadre d'un cahier des charges précis, la détection sélective d'un gaz particulier doit être assurée dans une atmosphère où il coexiste avec de nombreux composés interférents divers et variés : par exemple, la détection sélective de l'ozone dans l'air dans le cadre du contrôle de la qualité de l'air, ou bien la mesure de la quantité de méthane dans une enceinte ou dans un espace confiné où peuvent également coexister divers Composés Organiques Volatils.

Lorsque l'espèce cible, ici respectivement ozone et méthane, est diluée dans un gaz neutre (argon ou azote), sa détection requiert assurément l'emploi d'un capteur pour lequel le

composé gazeux présente une sensibilité maximale. Cependant, la mesure de ce même composé dilué dans les mêmes proportions dans le contexte complet du cahier des charges évoqué nécessite l'emploi d'un capteur particulier dont la nature ainsi que les paramètres expérimentaux de fonctionnement (par exemple sa température de travail) sont optimisés. De cette manière, on peut conditionner un différentiel de sensibilité favorable à l'espèce cible relativement aux autres composés gazeux du mélange. Ainsi, le choix d'un capteur et de ses paramètres de travail sont directement conditionnés, d'une part, par la nature du gaz cible dont on souhaite connaître la quantité, et d'autre part par la nature de la phase gazeuse (nombre et concentrations des gaz interférents) au sein de laquelle s'effectue la mesure. Il est alors impossible de choisir avec pertinence un capteur en l'absence de l'ensemble de ces données : il n'existe donc pas de solution capteur générique dans le contexte global de la détection d'une espèce gazeuse particulière. La conception d'un capteur de gaz permettant de répondre à une problématique de détection bien définie constitue un exercice d'ingénierie mettant en jeu une stratégie de type "full-custom", pour reprendre la terminologie des micro-électroniciens dans leur démarche de conception d'un circuit intégré optimisé de par ses performances et constituant un produit "sur-mesure".

La sélectivité dans la détection d'une espèce gazeuse spécifique est foncièrement dépendante de la structure du capteur de par :

- la nature, la morphologie et la structure du matériau sensible qui lui est associé,
- les paramètres expérimentaux de travail (température, procédure ou méthodologie de mesure périodique,...),
- la nature du paramètre caractéristique lié à la réponse du capteur (valeur à l'équilibre réactionnel, cinétique réactionnelle,...).

4.1 Sélectivité par le choix du matériau sensible

Le concepteur d'un capteur répondant à un cahier des charges précis visant à la détection sélective d'un composé gazeux au sein d'un milieu est donc en tout premier lieu confronté à la mise en œuvre d'une membrane dont la sensibilité au gaz cible doit être optimisée. Différents cas de figures se présentent alors, dont on peut citer quelques exemples :

- dans le cas d'un gaz cible présentant des propriétés redox, il sera possible de recourir à un élément sensible de type semi-conducteur dont les principaux intérêts résident dans leur grande variété et leur capacité à être élaboré sous forme de couches minces. La transduction associée pourra alors se limiter à une structure résistive très facilement intégrable au sein d'un dispositif électronique. Outre les oxydes métalliques tels que le dioxyde d'étain préalablement évoqué, les matériaux organiques tels que les phtalocyanines, les porphyrines ainsi que certains polymères peuvent constituer des matériaux pertinents dans le cadre de notre problématique [30,31].

La modulation de la sensibilité aux gaz des oxydes métalliques peut être obtenue aisément au moyen de particules de catalyseurs métalliques (Pd, Pt,...) déposées sur la surface des éléments sensibles. Elles agissent comme des sites spécifiques pour

dissocier les espèces adsorbées et sont très souvent utilisées pour moduler l'activité catalytique des surfaces de dioxyde d'étain, induisant la modulation souhaitée des sensibilités aux gaz des capteurs constitués [19].

La sélectivité aux gaz des matériaux organiques tels que les macrocycles de type porphyrine ou phtalocyanine, peut en théorie être optimisée à partir de l'ingénierie moléculaire permettant d'adapter la structure moléculaire du matériau aux potentiels d'oxydo-réduction des gaz. Cette adaptation peut être obtenue en changeant l'ion métallique central ou en changeant les substituants périphériques du macrocycle. Des substituants périphériques attracteurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz réducteurs, alors que ceux donneurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz oxydants [32].

- les gaz qui présentent des propriétés redox sont également susceptibles de moduler le travail de sortie de métaux nobles tels que l'or ou le platine. Lorsque ces métaux constituent l'électrode sensible au gaz d'une structure à effet de champ de type diode Schottky, les gaz en interaction avec le capteur induisent une modification réversible de la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface métal/semi-conducteur. Le caractère partiellement sélectif est ici associé à la nature du métal et à la température de travail de la structure capteur [33].
- dans le cas d'un gaz susceptible de conditionner une réaction chimique réversible impliquant un ion mobile d'un électrolyte, il sera possible de recourir à une structure capteur de type cellule électrochimique. Le conducteur ionique mis en jeu devra alors présenter une conductivité électronique aussi faible que possible et une conductivité ionique notable dans le domaine des températures concernées par la détection. Les capteurs de gaz utilisant des électrolytes solides s'appuient principalement sur les deux principes électrochimiques de potentiométrie et d'ampérométrie, présentés dans le point 3.2. Alors que les capteurs de gaz potentiométriques peuvent mettre en jeu des conducteurs d'ions divers, (O_2^- , F^- , H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ ,...), les capteurs ampérométriques sont presque exclusivement basés sur des conducteurs d'ions oxygène, et plus particulièrement la zircone stabilisée [10,11].
- dans le cas d'un gaz cible présentant une faible activité redox mais jouissant d'un caractère polaire, acide ou basique, il est possible de recourir à des matériaux organiques tels que les polymères, dont la fonctionnalisation au moyen de groupes judicieusement choisis permet de privilégier des interactions avec ce type de gaz. Une méthode développée par M.H. Abraham et al. [34] permet de relier le coefficient de partage K aux caractéristiques physico-chimiques de l'analyte (composé gazeux, soluté) et du polymère (solvant), en quantifiant les différents types d'interactions [35,36]. Ainsi, l'utilisation de la relation linéaire d'énergie de solubilité (LSER), qui relie le coefficient de partage K aux paramètres du soluté (analyte) et du solvant (polymère), quantifiant la contribution des différents types d'interactions, constitue un excellent outil de sélection des matériaux. Le mode de transduction pourra alors être

de type acoustique BAW (Bulk Acoustic Waves), SAW (Surface Acoustic Waves) ou de type optique [18,37].

- dans le cas d'un gaz présentant un caractère inflammable, il sera possible de recourir à un capteur constitué de catalyseurs d'oxydation du gaz tels que les capteurs catalytiques précédemment décrits dans le point 3.1. Le principe de fonctionnement de ces capteurs est d'utiliser l'élévation de température produite par la combustion catalytique du gaz cible. Cette élévation de température dépendra non seulement de la pression partielle du gaz cible, mais aussi du taux de conversion de sa réaction de combustion. Plus le taux de conversion du gaz cible sera élevé et plus celui des gaz interférents sera faible (ce qui correspond à des cinétiques d'oxydation différentes), plus le capteur sera sélectif [4].

Dans ce contexte, un cahier des charges associé à une problématique de faible complexité (c'est-à-dire intégrant un nombre de gaz interférents relativement faible, ou une somme conséquente de gaz interférents présentant de faibles sensibilités vis-à-vis du capteur dont l'élément sensible est particulièrement favorable à la détection de l'espèce cible), offre une problématique qui pourra être résolue au moyen d'un seul capteur dont on s'assurera que les paramètres de travail sont optimisés. C'est le cas, par exemple, de la détection sélective de l'ozone dans l'air réalisée dans le cadre du contrôle de la pollution environnementale et développée dans le manuscrit de thèse du Dr Brunet [38]. Dans ce projet, le nombre de gaz interférents est a priori élevé puisque de très nombreuses espèces gazeuses sont présentes dans l'air ambiant. Ces dernières sont souvent associées à des quantités dépassant nettement, voire très nettement, celle de l'ozone puisque celle-ci n'excède jamais 400 ppb lors des pics de pollution. Cependant, dans l'air ambiant, l'ozone et le dioxyde d'azote sont deux espèces présentant un très fort caractère oxydant. Dans ce cadre, le capteur retenu est réalisé à base d'un matériau semi-conducteur organique (la phtalocyanine de cuivre, PcCu) particulièrement pertinent puisqu'il n'est essentiellement sensible qu'à ce type de composé de type oxydant fort et quasiment insensible aux autres espèces gazeuses présentes. Il a, en outre, été observé que cette structure sensible à phtalocyanine de cuivre dans une version résistive et associée à une méthodologie de mesure adaptée, conduit à obtenir un signal capteur corrélé à la cinétique de l'interaction gaz/matériau. Dans notre contexte, les études ont montré que ce paramètre est très favorable à la détection de l'ozone et quasiment insensible au dioxyde d'azote. Des mesures réalisées au sein de centrales de contrôle de la qualité de l'air urbain ont permis de valider in situ ce capteur sélectif à l'ozone [38].

4.2 Sélectivité par association de plusieurs capteurs

Dans le cas où la sélectivité vis-à-vis du gaz cible est difficile à obtenir avec un seul capteur dont les conditions de travail sont optimisées, il est possible de recourir à une association de matériaux sensibles, ou de capteurs, présentant des sensibilités suffisamment complémentaires en regard des espèces gazeuses de l'atmosphère. Le traitement des données issues de chacune des structures capteurs est destiné à conduire à une détection sélective. Cette stratégie peut permettre de répondre simplement à certaines problématiques au moyen d'une matrice de capteurs en nombre réduit : c'est le cas de la détection sélective de méthane

dans un milieu contenant également du propane, impossible à réaliser avec un seul capteur catalytique. La reconnaissance du méthane dans ce milieu est rendue possible par l'association de deux capteurs catalytiques dont le métal est de nature différente, le platine et le palladium. A 450°C, le palladium conduit à des taux de conversion de 100% pour tous les gaz combustibles y compris le méthane, alors que le platine assure des taux de conversion de 100% de ces mêmes gaz sauf du méthane. La comparaison des réponses de deux capteurs, l'un à base de catalyseur au platine et l'autre à base de catalyseur au palladium, permet dans le principe d'obtenir une reconnaissance du méthane [18].

Lorsqu'il est très difficile d'obtenir une sélectivité suffisante, dans le cas par exemple de la présence d'espèce(s) interférente(s) présentant des propriétés chimiques très voisines du gaz cible, il est possible de recourir à l'emploi d'une matrice de capteurs présentant des sensibilités variées et différentes en regard de l'ensemble des composés gazeux en présence afin de pratiquer à une reconnaissance au moyen d'un traitement des signaux issus des éléments sensibles. L'élaboration de la matrice capteurs est réalisée de manière empirique et la reconnaissance des gaz nécessite la création préalable d'une base de données, dite de calibrage, élaborée à partir des réponses des capteurs soumis à une série de concentrations en gaz. L'identification dépend alors essentiellement de la qualité de la procédure de calibrage. Au cours de cette étape, on assimile chaque gaz à une classe. Le but de l'identification est alors d'assigner une observation à l'une des classes du calibrage à l'aide d'une méthode de reconnaissance. Ces méthodes de reconnaissance sont d'autant plus efficaces que les classes seront distinctes. Pour cela, une attention toute particulière est à accorder au choix des quantités qui formeront la base de données du calibrage et qui seront exploitées par les méthodes de reconnaissance. Un moyen d'améliorer nettement la performance des méthodes de reconnaissance est d'exploiter des quantités indépendantes de la concentration en gaz [17,39-43]. La figure 1-3 donne les quantités normalisées p_{ij} dans un espace à trois dimensions relatives à plusieurs séries de mesures d'une matrice de capteurs de type oxydes métalliques SnO_2 , SnO_2 dopé Pd et Nb_2O_5 dans le cadre de la détection de deux espèces gazeuses présentant des propriétés redox proches : les gaz réducteurs CO et NH_3 présents dans une gamme de dilutions 0 – 1000 ppm dans l'air [44].

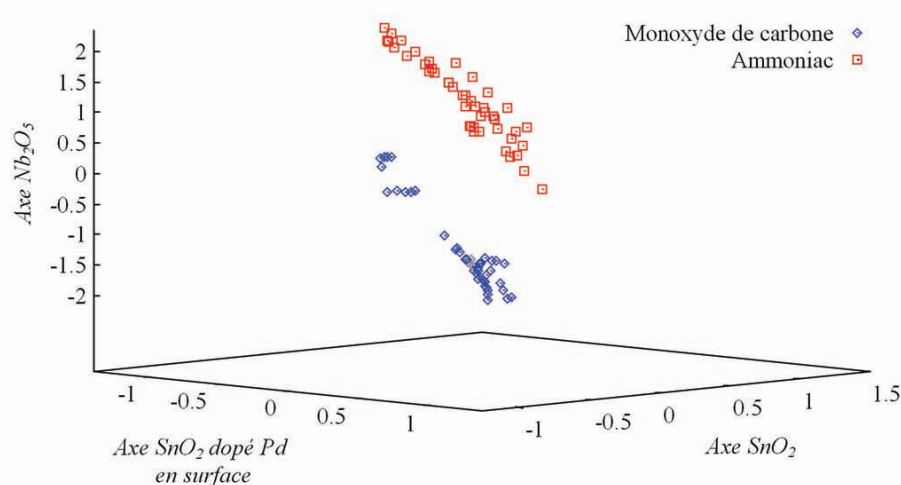


Figure 1-3: Représentation dans l'espace tridimensionnel des quantités p_{ij} normalisées.

Chaque gaz CO ou NH₃ est donc assimilé à une classe représentée par un nuage de points. Chaque nuage, ou groupe de calibrage, traduit le domaine des extrémités des vecteurs relatifs à un gaz. La dispersion de chaque nuage sera d'autant plus importante que la reproductibilité du système multi-capteurs étudié sera mauvaise. Dans la méthode des k plus proches voisins, un gaz inconnu est classé selon le vote de ses plus proches voisins de l'espace 3D et il est affecté à la classe la plus représentée dans son voisinage [45,46]. Cette approche renvoie à la discrimination de plusieurs espèces gazeuses et la philosophie empruntée par les systèmes "nez électroniques" constitue une voie qui en est issue. Ces dispositifs conduisent à la reconnaissance de mélanges de différents composés chimiques pouvant par exemple définir une odeur ou un milieu particulier. Ils intègrent aujourd'hui des capteurs chimiques de natures différentes (oxydes métalliques SnO₂, WO₃,..., cellules électrochimiques), mais également, par exemple, des systèmes chromatographiques intégrés [47]. Ces dispositifs ne peuvent décemment pas être considérés comme des capteurs : ce sont en réalité des dispositifs s'appuyant sur des capteurs que les concepteurs de "nez" souhaitent les plus sélectifs.

4.3 Sélectivité par ajout d'un élément filtrant

La filtration des gaz en amont de l'élément sensible du capteur constitue une autre approche dans la recherche de solutions aux problèmes de sélectivité. Dans cette stratégie, le filtre finalisé doit être imperméable vis-à-vis de l'ensemble des gaz interférents susceptibles de provoquer une réponse du capteur, et être totalement perméable vis-à-vis du gaz cible qu'on souhaite détecter. Différents modes de filtration sont alors envisageables.

4.3.1 Les filtres catalytiques

Le rôle du filtre peut être catalytique, c'est-à-dire qu'il provoque l'oxydation des gaz interférents et préserve le gaz cible. Pour cela des matériaux poreux tels que les zéolites, la silice ou l'alumine ont été utilisés pour assurer la combustion amont de gaz interférents comme le méthanol, l'éthanol ou l'acétone tout en préservant le méthane ou le monoxyde de carbone. C'est le cas dans l'exemple de la filtration par une couche épaisse et poreuse d'oxyde de gallium (Ga₂O₃) déposée sur une couche sensible dense de ce même matériau [22]. Un autre exemple relatif à ce type de filtration est donné par une structure capteur constituée d'une membrane d'alumine poreuse imprégnée de platine recouvrant une couche sensible de SnO₂ [48] destinée à la détection sélective du méthane dans un milieu de gaz réducteurs. Le choix du platine résulte du différentiel d'activité catalytique de ce métal à 450°C favorable à la combustion des gaz réducteurs, évoqués dans le point 4.2.

4.3.2 Les filtres physiques

La filtration peut être simplement assurée par une membrane physique de type tamis moléculaire, sans activité catalytique. Comme les plus petites molécules de gaz réducteur sont celles d'hydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone, ces membranes seront principalement destinées à la détection sélective de ces gaz. Des couches de silice denses sont fréquemment utilisées à cet effet [19,49-51]. Un des problèmes liés à ce type de membranes

est la filtration indésirable de l'oxygène qui modifie la résistance de base du capteur par altération du taux de couverture θ de molécules d'oxygènes adsorbées.

Correspondant à ce type de structure, la filtration peut aussi être assurée par des charbons actifs, des matériaux carbonés qui retiennent les gaz interférents par physisorption. Celle-ci se produisant à relativement basse température, le charbon actif ne peut être en contact avec l'oxyde semi-conducteur SnO_2 . La figure 1-4 montre le schéma d'un dispositif mis en œuvre il y a quelques années par la société MiCS pour assurer la filtration par physisorption des gaz avec une charge de charbon actif inclus dans le boîtier d'encapsulation.

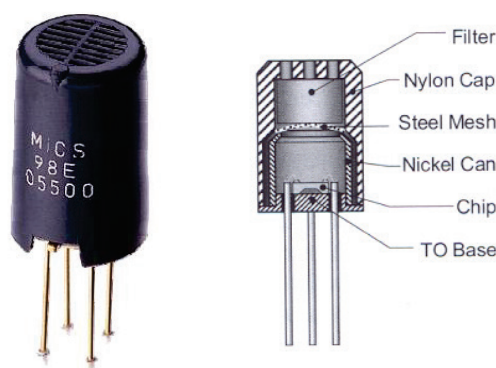


Figure 1-4: Photographie et coupe du capteur MiCS 5525 pour la détection sélective de CO dans l'air fourni par la société MiCS [19].

4.3.3 Les filtres à empreintes moléculaires

Enfin, dans certains cas de figure la filtration peut être obtenue au moyen de structures sensibles qui se présentent comme des systèmes de reconnaissance moléculaire du type clé-serrure. Les structures réalisées autour des molécules cages telles que les calixarènes [52] greffées sur une électrode d'or dans une transduction à ondes acoustiques de volume permettent la détection du tétrachloroéthylène dans l'air avec un degré de sélectivité remarquable. De même, les structures du type MIP (Molecularly Imprinted Polymers) induisent des sites d'adsorption des molécules gazeuses associés à des cavités au sein de la structure sensible constituant des empreintes moléculaires comme autant de contraintes stériques et impliquant ainsi une sélectivité de la détection. La détection sélective des composés benzène, xylène, toluène a ainsi pu être obtenue à l'aide de ce type de structure [53]. Cependant la réversibilité de tels édifices en milieu gazeux est souvent délicate et la détection est limitée le plus souvent à des molécules présentant une interaction de très faible énergie avec les sites actifs de l'élément sensible.

V. Stratégie retenue pour la détection de NO_2 dans l'air

5.1 Positionnement et stratégie globale

Globalement, peu de structures capteurs sont commercialement disponibles afin de répondre aux exigences du contrôle de la qualité de l'air. Cette problématique renvoie en effet à de très faibles quantités en espèces gazeuses et demande que les capteurs présentent des seuils de détection ainsi que des sensibilités compatibles avec les impératifs associés.

Certaines firmes proposent des cellules électrochimiques permettant de couvrir la plage des faibles concentrations (0 – 300 ppb) pour le dioxyde d'azote et l'ozone [54]. Les seuils de détection demeurent suffisamment limités (de l'ordre de 20 ppb) et les sensibilités associées sont faibles mais suffisantes pour permettre de suivre les deux espèces gazeuses NO_2 et O_3 .

La société française CAIRPOL propose un détecteur portatif grand public conduisant à la détection de nombreuses espèces gazeuses dont le suivi de la "pollution atmosphérique", essentiellement urbaine, à travers la mesure des deux espèces que sont l'ozone et le dioxyde d'azote. Le dispositif est de faible dimension et intègre un capteur électrochimique de type ampérométrique avec des caractéristiques métrologiques permettant le suivi des pics d'ozone et de dioxyde d'azote sans toutefois présenter de sélectivité entre les deux gaz. L'information délivrée par le détecteur concerne la somme des deux gaz polluants. L'intérêt du capteur électrolytique réside paradoxalement dans sa faible sensibilité qui confère une forme de stabilité métrologique au dispositif vis-à-vis des évolutions stochastiques des quantités des espèces interférentes ainsi que vis-à-vis des contraintes et manipulations diverses et variées inhérentes à ce type d'application grand public.

Des capteurs à oxyde métallique SnO_2 sont commercialement disponibles auprès de sociétés telles que Figaro ou MiCS et permettent le suivi du dioxyde d'azote (capteur MiCS 2710) avec une sensibilité nettement supérieure à celle obtenue avec les structures électrochimiques. Cependant, comme nous l'avons commenté précédemment, la sélectivité est inaccessible avec ce type de dispositif qui est simplement optimisé en regard du suivi du NO_2 dans l'air.

L'objectif de ce travail consiste en l'étude en vue de l'optimisation d'une structure capteur conduisant à la métrologie du gaz NO_2 destinée au contrôle de la qualité de l'air. Dans la continuité du projet POLLCAP retenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au titre du programme Blanc 2006 et en cohérence avec les études préalablement entreprises au LASMEA dans le cadre de la conception de capteurs d'ozone, le choix s'est porté sur un capteur réalisé à partir de matériau sensible organique de type phtalocyanine dans une transduction résistive. L'intérêt de ce type de matériau sensible sera montré au cours du point suivant. Nous mettrons en évidence la sélectivité catégorielle qu'il présente vis-à-vis des gaz oxydants forts tels que O_3 et NO_2 , les deux espèces à caractère fortement oxydant de l'air ambiant. Le travail va consister à associer à ce capteur un filtre à base de matériau poreux dont le rôle sera d'éliminer le gaz ozone de l'air tout en préservant intégralement le dioxyde d'azote. Le dispositif constitué sera ainsi parfaitement sélectif à NO_2 .

5.2 Présentation du capteur de gaz à matériau sensible organique

Le semi-conducteur organique retenu dans notre étude est la phtalocyanine de cuivre PcCu (figure 1-5) [30-32,38].

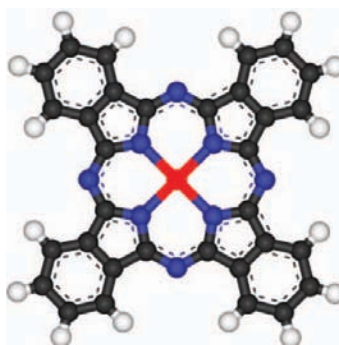


Figure 1-5: Représentation de la molécule de phtalocyanine de Cuivre (PcCu).

Cette macromolécule organique, proche des porphyrines par sa structure chimique, possède un système d'électrons π délocalisés dû à la présence d'un vaste réseau conjugué et d'atomes d'azote. L'association de ces deux éléments entraîne une grande délocalisation du nuage électronique qui favorise son interaction avec les espèces gazeuses à caractère fortement oxydant, comme l'ozone ou le dioxyde d'azote. Cette particularité permet d'atteindre un premier niveau de sélectivité que nous qualifierons de catégorielle.

Cette molécule est déposée sous forme de couche mince de 300 nm d'épaisseur, par un procédé d'évaporation thermique sur un substrat d'alumine frittée. Sur la face supérieure, le substrat présente deux électrodes en forme de peignes interdigités (la longueur développée vaut 2,5 cm et la distance inter-dents s'établit à 0,125 mm). Sur la face opposée, une résistance de platine imprimée permet la régulation du capteur en température. La figure 1-6 représente un schéma de la structure capteur.

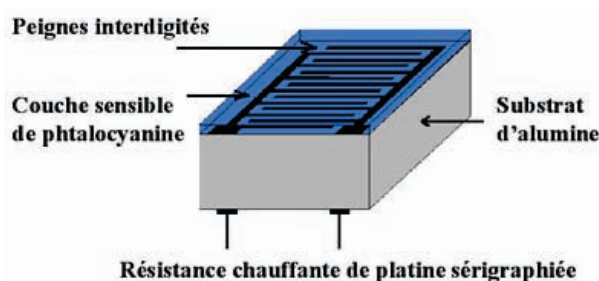


Figure 1-6: Schéma des capteurs de gaz à semiconducteur à base de phtalocyanine de cuivre.

Le dispositif capteur ainsi obtenu est disposé au sein d'un circuit fluide permettant son exposition aux différentes espèces gazeuses qui nous intéressent. L'ensemble des caractéristiques du dispositif expérimental seront détaillées dans le chapitre II "Techniques Expérimentales".

Les variations réversibles de la résistance électrique de ce matériau moléculaire particulier, présentant un caractère semi-conducteur sous l'effet de différents gaz, sont exploitées. Les molécules de gaz en interaction avec la surface du semi-conducteur, à l'issue des phénomènes d'équilibres successifs de physisorption et de transfert de charge, interviennent directement ou indirectement comme des "dopants" vis-à-vis du semi-conducteur. Le choix du matériau dépend en particulier de la nature du gaz à détecter. L'intérêt majeur de ces matériaux sensibles réside dans la spécificité des interactions mises en

jeu avec les gaz, induisant une réponse capteur présentant des sensibilités pouvant être complémentaires à celles développées au moyen, par exemple, des oxydes métalliques.

Le capteur à semi-conducteur moléculaire en couche mince présente une morphologie et une cristallinité dépendant fortement des conditions de mise en forme. Au sein de ce type de matériau, les interactions entre molécules non polaires sont faibles, de type van der Waals. Les couches minces obtenues présentent un caractère polymorphique très affirmé et adoptent facilement un caractère amorphe, induisant une barrière de diffusion relativement faible aux molécules gazeuses.

Moyennant certaines hypothèses, la conductivité intrinsèque en fonction de la température a pour forme [30-32] :

$$\sigma_{int}(T) = \sigma_0 \times \exp(-\Delta E_{int}/2kT) \quad (1.9)$$

où $\sigma_0 = [A] \times (\mu_{A+} + \mu_{A-}) \times e$

avec $[A]$ la concentration en unités moléculaires (cm^{-3}),

μ_+ et μ_- les mobilités des charges + et - au sein du cristal ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),

e la charge élémentaire de l'électron (C).

Ce qui apparaît comme le "gap" de ce type de semi-conducteurs peut être estimé par la différence des énergies d'oxydation et de réduction $E_{1/2}^{ox}$ et $E_{1/2}^{red}$, des molécules neutres mesurées en solution soit $\Delta E_{int} = E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}$.

Du fait de la faiblesse des forces d'interactions intermoléculaires, la mobilité des porteurs de charge est de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ au sein d'un monocristal. Dans la gamme de températures classiquement utilisées pour une application capteur de gaz, soit $25^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$, cette mobilité peut être considérée comme sensiblement constante. Ainsi le facteur σ_0 de l'équation (1.9) ne dépend pas de la température et la conductivité intrinsèque est thermiquement activée. L'énergie d'activation associée E_{act} peut alors être déduite de mesures expérimentales où le paramètre variable est la température, $E_{act} = \Delta E_{int}/2$. Le tableau 1-5 donne quelques valeurs théoriques $E_{théo}^{act}$ et expérimentales E_{exp}^{act} d'énergies d'activation de quelques matériaux moléculaires [32]. Les valeurs expérimentales des conductivités sont données à 25°C .

Le modèle présenté donne un bon ordre de grandeur des énergies d'activation thermique. La conductivité électrique des phtalocyanines radicalaires, Pc_2Lu et PNcLu (figure 1-7), mesurée à température ambiante est supérieure de 5 ordres de grandeur à celle des autres phtalocyanines présentées [32].

Les gaz potentiellement détectables se limitent alors à ceux susceptibles d'introduire des réactions d'oxydo-réduction réversibles avec les molécules constituant l'élément sensible. Ainsi, une oxydation du matériau moléculaire constitué de molécules de phtalocyanine PcM au moyen d'espèces acceptrices d'électrons A peut être traduite par l'équilibre chimique : $\text{PcM}, A \rightleftharpoons \text{PcM}^+, A^-$. Ceci correspond à l'introduction d'une charge positive au sein de la couche mince de phtalocyanine, que l'on peut appeler "trou" par analogie avec les semi-

conducteurs minéraux. Il s'agit donc d'un dopage "de type p". De même, une réduction au moyen d'une espèce donneuse d'électrons D peut être traduite au moyen de l'équilibre chimique : $PcM, D \rightleftharpoons PcM^-, D^+$. Ceci correspond à un dopage "de type n".

Matériau moléculaire	$E_{théo}^{act}$ (eV)	E_{exp}^{act} (eV)	σ à 25°C ($\Omega.cm$) ⁻¹
Anthracène	1,65	2,20	$< 10^{-12}$
Pentacène	1,08	1,40	$< 10^{-12}$
PcH ₂	0,72	1,00	$< 10^{-12}$
PcCu	0,91	1,00	$< 10^{-12}$
PcNi	0,95	1,10	$< 10^{-12}$
Pc ₂ Lu	0,24	0,20	$6. 10^{-5}$
PNcLu	0,19	0,19	$2. 10^{-4}$

PcH_2 - phtalocyanine "libre" ; $PcCu$ - phtalocyanine de Cuivre ; $PcNi$ - phtalocyanine de Nickel ; Pc_2Lu - biphtalocyanine de Lutécium ; $PNcLu$ - Phtalo-Naphtalocyanine de Lutécium ; $E_{théo}^{act} = (E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red})/2$.

Tableau 1-5: Valeurs théoriques $E_{théo}^{act}$ et expérimentales E_{exp}^{act} des énergies d'activation de la conductivité électrique correspondant à quelques matériaux moléculaires [32]. Les valeurs expérimentales de la conductivité électrique sont données pour une température de 25°C et pour un monocristal.

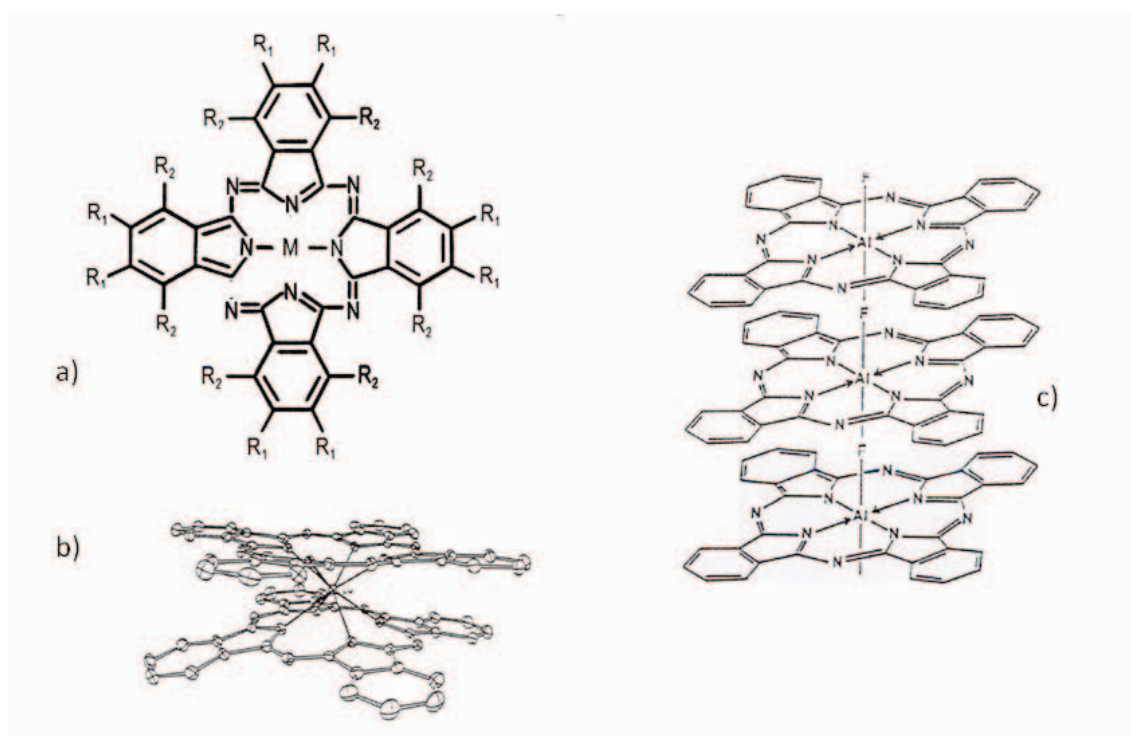


Figure 1-7: Quelques phtalocyanines [32] : (a) Forme générale d'une molécule. M est un ion métallique en position centrale. R1 et R2 sont deux groupes substituants. Lorsque M = Cu et R1 = R2 = H nous avons la phtalocyanine de cuivre notée PcCu. (b) Molécule de biphtalocyanine de lutécium notée Pc₂Lu. (c) Exemple de phtalocyanine polymère : la poly-fluorophtalocyanine d'aluminium notée (PcAlF)_n.

Tous les résultats expérimentaux montrent que les couches minces de matériaux moléculaires initialement neutres, telles que couches minces de phtalocyanines, sont très sensibles aux gaz oxydants (O_2) ainsi qu'aux gaz très oxydants (O_3 , NO_2 , Cl_2 ,...). Par exemple, quelques ppb de NO_2 dans l'air induisent une augmentation très importante de la conductivité. Les résultats expérimentaux montrent également que ces mêmes couches minces sont quasiment insensibles aux gaz réducteurs tels que NH_3 ou CO , même si ces derniers sont présents dans l'environnement du capteur à des concentrations supérieures à 1 %. Une exception est néanmoins à relever : lorsque des substituants attracteurs d'électrons stabilisent la forme réduite de la molécule sensible comme pour les perfluorophtalocyanines ($F_{16}PcM$) [30].

La température de travail de la couche mince est un paramètre souvent utilisé afin d'optimiser la détection dans le but d'obtenir un bon compromis entre les différents paramètres capteurs ; ainsi la sensibilité aux gaz et le temps de réponse du capteur diminuent lorsque la température du capteur augmente.

La figure 1-8 montre la conductivité en fonction du temps d'une couche de phtalocyanine de cuivre maintenue à une température de $200^\circ C$ et soumise à des paliers de concentrations croissantes puis décroissantes en NO_2 dans l'air. Ce test en paliers permet d'apprécier les très importantes variations de conductivité observées sous l'influence du gaz, synonyme de très bonne sensibilité que présentent les phtalocyanines vis-à-vis des espèces gazeuses de type oxydant fort. Le temps de réponse s'avère toutefois important car associé à la diffusion des molécules gazeuses au sein de la couche mince. L'utilisation de ce matériau sensible en tant que capteur nécessite de travailler sur un signal qui ne soit pas associé à l'équilibre réactionnel, trop long à obtenir, mais plutôt d'accéder à des paramètres tels que la cinétique de réponse au moyen de réécalonnages périodiques. On parlera alors de temps de mesure fixé par la période de travail.

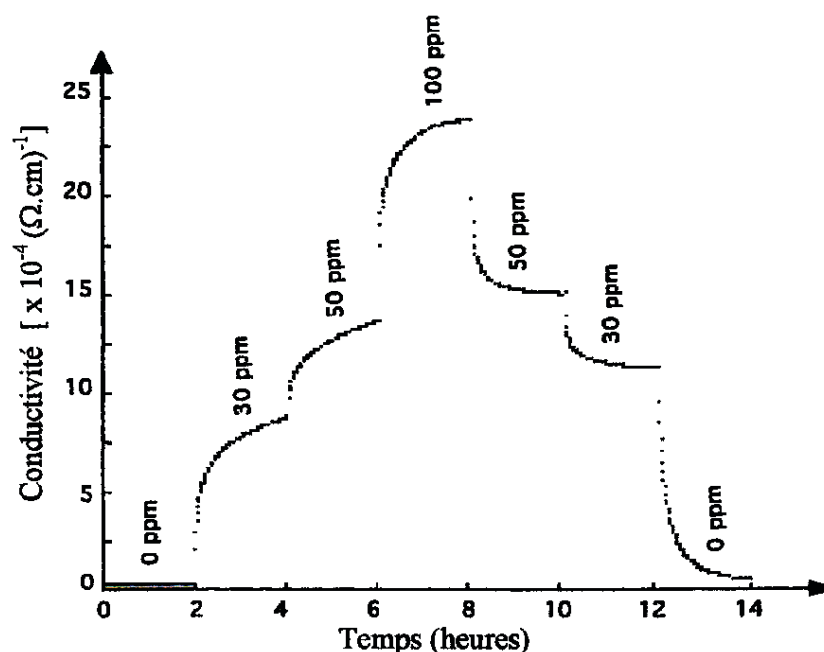


Figure 1-8: Conductivité en fonction du temps d'une couche mince de phtalocyanine de cuivre (PcCu) d'épaisseur 300 nm, maintenue à 200°C et soumise à des concentrations croissantes puis décroissantes en NO_2 dans l'air [32].

Nous nous sommes appuyés sur toutes les propriétés des phtalocyanines en tant que semi-conducteur sensible aux gaz oxydants, donc au dioxyde d'azote, et leur avons associé une structure filtre chimique destinée à éliminer l'ozone dans l'environnement du capteur. Le choix s'est alors porté sur un filtre constitué d'un matériau moléculaire connu pour sa réaction avec l'ozone, l'indigo, et sur des nanomatériaux carbonés. Cette classe de matériaux présente les avantages d'une faible densité, de surfaces spécifiques élevées, de facteurs de forme variés selon les variétés allotropiques du carbone, d'une versatilité de la chimie de surface et de propriétés physico-chimiques modulables par des traitements chimiques, thermiques ou mécaniques. Une méthodologie spécifique a été développée afin de sélectionner les filtres les plus efficaces en termes de rendements de filtration pour l'ozone et le dioxyde d'azote et de durabilité ; elle est détaillée dans le chapitre suivant avec les moyens de caractérisation des matériaux filtrants. L'optimisation de ces performances passe aussi par la compréhension des modes d'interaction entre les filtres et les gaz. L'indigo et les nanocarbones, vierges et modifiés, seront successivement évalués pour leur capacité de rétention de l'ozone et leurs interactions les plus faibles possibles vis-à-vis de NO_2 . Les caractéristiques d'un système filtre/capteur complet seront proposées dans le chapitre final.

Références

1. *Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, article 2.* JO n° 1 du 1er janvier 1997.
2. *Article R. 221-1 du Code de l'environnement.* Livre II : Milieux Physiques - Titre II : Air et Atmosphère - Chapitre Ier : Surveillance de la qualité de l'air et information du public - Section 1 : Surveillance de la qualité de l'air ambiant.
3. *Directive 2008/50/CE du Parlement Européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.* Journal officiel de l'Union européenne.
4. D. Jamois, F. Ménil, *Capteurs catalytiques*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*. 2008, Hermes Science. p. 131-161.
5. C. Pijolat, N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, *Microcapteurs de gaz élaborés à partir de matériaux solides*, dans *Les capteurs chimiques*. 1996, CMC2. p. 63-81.
6. W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, *Sensors: a comprehensive survey*. Vol. 1. 1989, Weinheim: VCH.
7. W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, *Sensors: a comprehensive survey*. Vol. 2. 1991, Weinheim: VCH.
8. A. Accorsi, G. Delapierre, C. Vauchier, D. Charlot, *A new microsensor for environmental measurements*. Sensors and Actuators B: Chemical, 4 (1991), 539-543.
9. U. Dibbern, *A substrate for thin-film gas sensors in microelectronic technology*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2 (1990), 63-70.
10. F. Ménil, *Capteurs à électrolytes solides*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*. 2008, Hermes Science. p. 97-129.
11. P. Fabry, C. Gondran, *Capteurs électrochimiques: Fonctionnement, utilisation, conception ; Cours et exercices corrigés*. 2008: Ellipses.
12. H. Dietz, *Gas-diffusion-controlled solid-electrolyte oxygen sensors*. Solid State Ionics, 6 (1982), 175-183.
13. K. Ishibashi, T. Kashima, A. Asada, *Planar type of limiting current oxygen sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 13 (1993), 41-44.
14. P. Fabry, N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, et al., *Membranes électrolytiques solides pour la détection ionique*, dans *Les capteurs chimiques*. 1996, CMC2. p. 94-106.
15. H. Dueker, K.H. Friese, W.D. Haecker, *Ceramic aspects of the Bosch lambda-sensor*. 1975: Society of Automotive Engineers.
16. D.S. Eddy, M. Roseville, *Method and apparatus for monitoring exhaust gas*. 1971, Generals Motors Corporation: U.S.US 3616274
17. M. Kleitz, E. Siebert, P. Fabry, J. Fouletier, W. Göpel, J. Hesse, et al., *Solid-state electrochemical sensors*, dans *Sensors: a comprehensive survey*. 1991, VCH: Weinheim.
18. C. Dejous, F. Ménil, D. Rebière, M. Bouvet, *Reconnaissance chimique*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*. 2008, Hermes Science. p. 71-95.
19. F. Ménil, C. Pijolat, C. Lucat, A. Pauly, *Capteurs résistifs*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*. 2008, Hermes Science. p. 163-209.
20. N. Jaffrezic-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bouvet, et al., *Les matériaux pour capteurs chimiques*. 2002, Paris, FRANCE: Société Chimique de France. 189.

21. G. Heiland, D. Kohl, T. Seiyama, N. Yamazoe, *Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors*, dans *Chemical sensor technology*, Seiyama, Ed. 1988, Elsevier: Tokyo.
22. M. Fleischer, H. Meixner, *Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52 (1998), 179-187.
23. U. Weimar, W. Göpel, *A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26 (1995), 13-18.
24. D.E. Williams, P.T. Moseley, B.C. Tofield, *Conduction and gas response of semiconductor gas sensors*, dans *Solid state gas sensors*. 1987, A. Hilger: Bristol.
25. E. Souteyrand, N. Jaffrezic, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, C. Pijolat, *Transduction électrique pour la détection de gaz*, dans *Les capteurs chimiques*. 1996, CMC2. p. 52-62.
26. C. Dejous, D. Rebière, C. Zimmermann, F. Ménil, *Microcapteurs à ondes acoustiques*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*. 2008, Hermes Science. p. 301-336.
27. H. Perrot, M. Hoummady, N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, et al., *Transducteurs piézo-électriques*, dans *Les capteurs chimiques*. 1996, CMC2. p. 237-260.
28. C. Zimmermann, *Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à onde de Love pour applications en milieu gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés*. 2002. thèse n°2471. Université de Bordeaux 1.
29. H. Gagnaire, N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, et al., *Capteurs optiques pour la détection de gaz*, dans *Les capteurs chimiques*. 1996, CMC2. p. 261-276.
30. A. Pauly, M. Bouvet, C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko, *Molecular semiconductor based gas sensors*, dans *Encyclopedia of sensors*. 2006, American Scientific Publishers. p. 227-270.
31. J. Simon, P. Bassoul, *Design of molecular materials: supramolecular engineering*. 2000, Chichester: John Wiley & Sons.
32. A. Pauly, *Contribution à la mise en oeuvre de micro-systèmes capteurs de gaz à semi-conducteurs*. 2002. Manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand.
33. C. Varenne, *Potentialité de l'InP dans le domaine des micro-capteurs chimiques à semiconducteurs*. 2008. Manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherche, n° 145. Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand.
34. M.H. Abraham, *Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes*. *Chemical Society Reviews*, 22 (1993), 73-83.
35. C. Demathieu, *Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse de quelques polysiloxanes destinée à la réalisation de capteurs chimiques*. 1998. Université Paris 7 Denis Diderot.
36. C. Demathieu, M.M. Chehimi, J.-F. Lipskier, *Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 62 (2000), 1-7.
37. C. Ronot, M. Archenault, H. Gagnaire, J.P. Goure, N. Jaffrezic-Renault, T. Pichery, *Detection of chemical vapours with a specifically coated optical-fibre sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 11 (1993), 375-381.
38. J. Brunet, *Etudes, élaboration et tests de dispositifs capteurs de gaz à semiconducteurs destinés à la mesure de la pollution atmosphérique*. 2003. Thèse, Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand.

39. G. Horner, C. Hierold, *Gas analysis by partial model building*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2 (1990), 173-184.
40. S. Wold, H. Martens, H. Wold, *The multivariate calibration problem in chemistry solved by the PLS methods*, dans *Lecture Notes in Mathematics*. 1983, Springer Verlag: Heidelberg. p. 286- 293.
41. C. Di Natale, F. Davide, A. D'Amico, *Pattern recognition in gas sensing: well-stated techniques and advances*. Sensors and Actuators B: Chemical, 23 (1995), 111-118.
42. A. Schmautz, *Application-specific design of a piezoelectric chemosensor array*. Sensors and Actuators B: Chemical, 6 (1992), 38-44.
43. G. Niebling, *Identification of gases with classical pattern-recognition methods and artificial neural networks*. Sensors and Actuators B: Chemical, 18 (1994), 259-263.
44. L. Chambon, J.P. Germain, A. Pauly, V. Demarne, A. Grisel, *A metallic oxide gas sensor array for a selective detection of the CO and NH₃ gases*. Sensors and Actuators B: Chemical, 60 (1999), 138-147.
45. R.K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi, S.K. Srivastava, *Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 21 (1994), 213-218.
46. L. Chambon, *Etude d'un micro-système capteur de gaz multimembranes. Mécanismes d'interactions physico-chimiques gaz-oxydes métalliques semiconducteurs dans des conditions atmosphériques : traitement du signal associé*. 1997. thèse n°1130. Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand.
47. P. Mielle, E. Llobet, F. Ménil, *Le nez électronique*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*. 2008, Hermes Science. p. 379-434.
48. P. Dutronc, C. Lucat, F. Ménil, M. Loesch, L. Combes, *A new approach to selectivity in methane sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 15 (1993), 24-31.
49. K. Fukui, K. Komatsu, *Chemical sensors : proceedings of the first International Meeting on Chemical Sensors*. 1983, Fukuoka.
50. C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis, *Comparative study of various metal-oxide-based gas-sensor architectures*. Sensors and Actuators B: Chemical, 32 (1996), 61-69.
51. A. Katsuki, K. Fukui, *H₂ selective gas sensor based on SnO₂*. Sensors and Actuators B: Chemical, 52 (1998), 30-37.
52. W. Göpel, *Supramolecular and polymeric structures for gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 24 (1995), 17-32.
53. M. Matsuguchi, T. Uno, *Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 113 (2006), 94-99.
54. Documents techniques fournis par les sociétés Nemotech (Italie) et Alphasense (Angleterre).

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Sommaire Chapitre 2 : Techniques Expérimentales

I. Mesures des polluants atmosphériques : méthodes normatives et méthodologie de mesure-----	45
1.1 Mesure de la concentration gazeuse par analyses spectroscopiques : méthodes normatives -	45
1.2 Le banc de mesure -----	49
1.3 Protocole de mesure-----	52
1.4 Comportements types-----	55
II. Les techniques de caractérisation physico-chimique-----	57
2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)-----	58
2.2 La spectroscopie Raman -----	62
2.2.1 L'effet Raman-----	62
2.2.2 Application aux matériaux carbonés-----	65
2.3 La diffraction des rayons X (DRX)-----	69
2.4 La résonance paramagnétique électronique (RPE)-----	71
2.5 Méthode de caractérisation de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -----	76
2.6 La microscopie électronique à balayage (MEB) -----	84
2.7 La spectroscopie de photoélectron (XPS)-----	86
2.8 La spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil : NEXAFS -----	88
Références-----	91

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Mesures des polluants atmosphériques : méthodes normatives et méthodologie de mesure

Le contrôle de la qualité de l'air est un domaine sensible, où la recherche est en plein développement. Encore aujourd'hui, pour déterminer la quantité de polluants présents dans l'atmosphère, les associations du réseau Atmo ne possèdent que peu de techniques certifiées. Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, les moyens de caractérisations restent contraignants. Une lourde infrastructure est en effet nécessaire pour permettre l'utilisation d'analyseur de gaz dans les conditions optimales de fonctionnement. Cependant, ces dispositifs réalisent des mesures précises et sélectives. Lors de campagnes de mesures prospectives, l'information recueillie grâce aux tubes passifs à diffusion ne reflète pas la concentration instantanée en polluant. A l'heure actuelle, il reste donc difficile d'obtenir une mesure précise et sélective de la concentration d'un polluant atmosphérique donné sans avoir recours aux analyseurs spectroscopiques. Notre problématique est directement liée à cette difficulté.

Dans le premier point "Mesures des polluants atmosphériques", nous développerons les techniques communément employées pour l'analyse et la quantification de l'ozone et du dioxyde d'azote présents dans l'atmosphère. Nous aborderons ensuite les protocoles de mesure que nous avons développés pour caractériser les propriétés de filtration des matériaux de l'étude. Nous terminerons en présentant de manière détaillée deux exemples de comportement de filtration correspondant au cahier des charges que nous nous sommes fixé.

1.1 Mesure de la concentration gazeuse par analyses spectroscopiques : méthodes normatives

Les références en matière de contrôle de la qualité de l'air en temps réel sont les analyseurs de gaz. Ils présentent, outre une grande sélectivité de mesure due à leur mode de fonctionnement, une gamme de concentrations étendue et une grande sensibilité. Les méthodes d'analyses mises en œuvre sont adaptées à chaque molécule. Dans notre étude, les gaz cibles sont quantifiés par deux appareils commerciaux, proposés par la société Mégard[®].

Pour générer et contrôler la concentration d'ozone au cours des expérimentations sous gaz, nous avons employé un analyseur de O₃ Modèle 49i, qui exploite le principe de la photométrie UV. En effet, le spectre d'absorption de la lumière par l'ozone présente un maximum autour de la longueur d'onde 254 nm (domaine ultra-violet). Le principe des analyseurs d'ozone consiste donc à prélever l'air de façon continue, puis à le faire traverser

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

une cellule de mesure où il est soumis à un rayonnement monochromatique de longueur d'onde proche de celle de l'absorption maximale. L'intensité du rayonnement UV qui traverse la cellule d'absorption est mesurée à l'aide d'un détecteur, puis converti en un signal électrique corrélé à la concentration d'ozone de l'air échantillonné.

L'absorption du rayonnement monochromatique par l'ozone suit la loi de Beer-Lambert, dans les conditions standards, et sa concentration, C_{O_3} , est obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{O_3} = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

où α est le coefficient d'absorption moléculaire établi expérimentalement à $308 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $T_0 = 273K$ et $P_0 = 101,3kPa$.

L est la longueur du trajet optique, autrement dit la longueur de la cellule (ici 38 cm).

I et I_0 représentent les intensités du rayonnement UV mesurées avec et sans l'échantillon prélevé contenant l'ozone, respectivement.

Aux conditions réelles de température T et de pression P , le calcul de la concentration est défini par la relation :

$$C_{O_3} = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I}{I_0} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \quad (2.2)$$

L'analyseur d'ozone modèle 49i fonctionne avec un double banc optique, c'est-à-dire qu'il comprend deux cellules de mesures, nommées A et B, couplées à deux capteurs identiques. Ce dispositif permet la mesure simultanée d'un échantillon de référence, dit "zéro" et de la prise d'essai à doser. L'échantillon de mesure est séparé en deux flux : le premier passe à travers un piège à ozone formé d'oxyde de manganèse pour constituer l'échantillon de référence qui donnera I_0 ; l'autre est directement injecté dans une des cellules de mesures. Un système d'électrovannes permet de commuter de manière cyclique les flux dans les deux cellules de mesures avec une périodicité de 10 s. Ainsi lorsque la cellule A contient l'échantillon de "référence", la cellule B renferme l'échantillon de mesure ; au bout de 10 s, les échantillons gazeux sont échangés. Cette méthodologie d'échange présente l'avantage d'accroître la sélectivité de mesure, le cycle d'analyse éliminant en temps réel les effets d'interférents potentiels. Il présente également l'intérêt de compenser les fluctuations de la source UV et d'améliorer le temps de réponse. La figure 2-1 reprend le schéma fluidique de l'analyseur Modèle 49i.

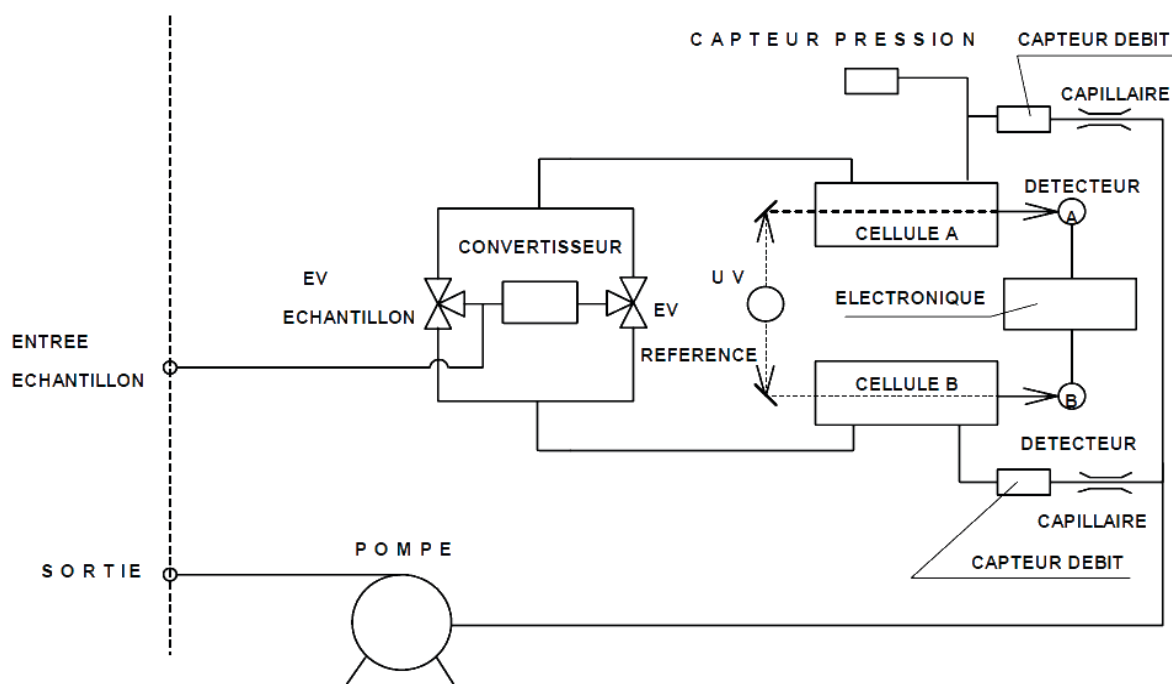


Figure 2-1: Schéma de fonctionnement de l'analyseur Mégatec® Modèle 49i, extrait du manuel utilisateur.

Le tableau 2-1 regroupe l'ensemble des caractéristiques techniques. Nous utiliserons les données relatives au bruit de fond, à la précision ainsi que la linéarité pour calculer les incertitudes associées aux mesures.

Spécifications de l'analyseur Mégatec® Modèle 49i	
Echelles :	- 0-50, 100, 200, 500 et 1000 ppb - 0-1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 ppm - $\mu\text{g.m}^{-3}$, mg.m^{-3} , ppb ou ppm programmables
Seuil de détection :	1,0 ppb (60 s temps d'intégration)
Bruit de fond :	0,25 ppb (60 s temps d'intégration)
Dérive du zéro (24 h):	< 1,0 ppb/jour et < 2,0 ppb/7 jours
Dérive du gain :	< 1% par mois
Temps de réponse :	10 s
Précision:	± 1 ppb (échelle 500 ppb)
Linéarité :	$\pm 1\%$ de la pleine échelle
Débit :	1-3 l.min^{-1}

Tableau 2-1: Tableau récapitulatif des spécifications fournies par le constructeur.

Le contrôle de la concentration d'oxydes d'azote est effectué par un analyseur commercial Modèle 42i. Celui-ci exploite les propriétés de chimiluminescence de la molécule de dioxyde d'azote excitée issue de la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone selon l'équation suivante :



avec NO_2^* , une molécule de dioxyde d'azote à l'état excité.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La chimiluminescence correspond alors à l'émission d'une radiation lumineuse dans le domaine de l'infrarouge provenant de la désexcitation des molécules de NO_2^* selon le mécanisme suivant :



où $h\nu$ est l'énergie d'un rayonnement de fréquence ν dans le domaine de l'infrarouge.

L'intensité de la radiation de chimiluminescence est par conséquent directement proportionnelle à la quantité de monoxyde d'azote. La concentration en dioxyde d'azote n'est donc pas mesurée directement mais obtenue par une méthode différentielle. La mesure s'effectue en deux étapes :

- dans un premier temps, l'échantillon gazeux est admis directement dans une chambre de réactions en présence d'ozone en excès. Seules les molécules de NO contenues dans l'échantillon réagissent avec les molécules de O_3 pour donner du NO_2 et un rayonnement lumineux. L'intensité du rayonnement est donc proportionnelle à la concentration en NO de l'échantillon prélevé.
- dans un second temps, l'échantillon gazeux est admis dans la chambre de réactions après avoir au préalable traversé un four catalytique en molybdène. Ce convertisseur catalytique permet de réduire l'intégralité des molécules de NO_2 en NO. A la sortie de ce convertisseur, la concentration en NO est égale à la somme des concentrations en NO et NO_2 de l'air échantillon. Les molécules de NO sont ensuite intégralement transformées en NO_2 par réaction avec O_3 et l'intensité du rayonnement lumineux est alors proportionnelle à la concentration en $NO+NO_2$ de l'air échantillon, c'est-à-dire à la concentration totale en oxydes d'azote NO_x . La concentration en NO_2 de l'air échantillonné est alors calculée par la différence entre les valeurs obtenues lors de ces deux étapes.

L'analyseur d'oxydes d'azote employé est mono-chambre et n'utilise qu'un seul photomultiplicateur. La mesure cyclique des concentrations de NO et NO_x est automatiquement alternée. La figure 2-2 reprend le schéma fluidique de l'analyseur Mégatec[®] Modèle 42i.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

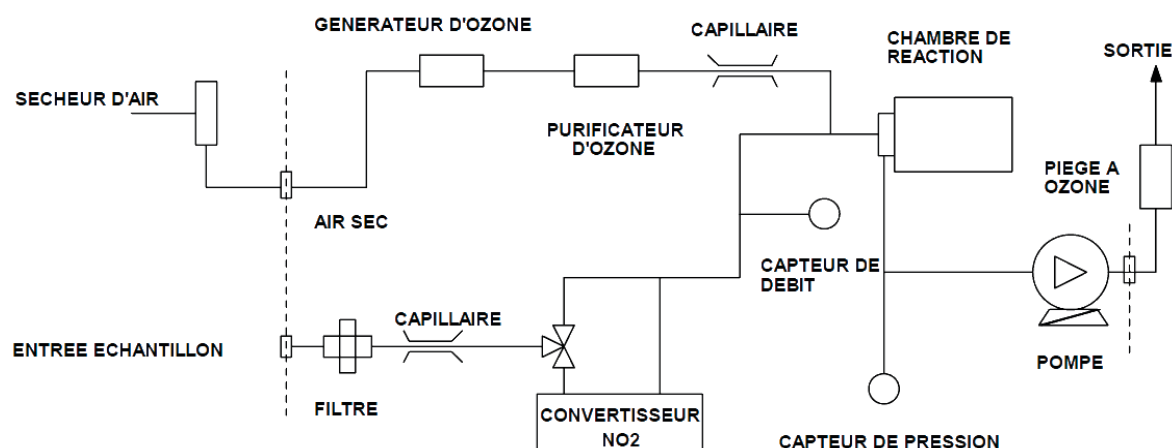


Figure 2-2: Schéma de fonctionnement de l'analyseur Mégatec® Modèle 42i, extrait du manuel utilisateur.

Le tableau 2-2 regroupe l'ensemble de ses caractéristiques techniques.

Spécifications de l'analyseur Mégatec® Modèle 42i	
Echelles :	- 0-50, 100, 200, 500 ppb - 0-1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ppm - $\mu\text{g.m}^{-3}$, mg.m^{-3} , ppb ou ppm programmables
Seuil de détection :	0,40 ppb (60 s temps d'intégration)
Bruit de fond :	0,20 ppb (60 s temps d'intégration)
Dérive du zéro (24 h):	< 0.40 ppb
Dérive du gain :	$\pm 1\%$ par semaine
Temps de réponse :	40 s (10 s temps d'intégration) 80 s (60 s temps d'intégration) 300 s (300 s temps d'intégration)
Précision:	$\pm 0,4$ ppb (échelle 500 ppb)
Linéarité :	$\pm 1\%$ de la pleine échelle
Débit :	0,6-0,8 l.min^{-1}

Tableau 2-2: Tableau récapitulatif des spécifications fournies par le constructeur.

Nous utilisons ces deux analyseurs de gaz commerciaux pour assurer les mesures de concentrations en ozone et en dioxyde d'azote lors de nos tests. Ils sont intégrés au banc d'essais que nous avons développé et qui sera présenté dans le point 1.2 suivant.

1.2 Le banc de mesure

Pour mesurer le pouvoir filtrant des matériaux d'étude, mais également pour contrôler en continu leur comportement vis-à-vis des gaz oxydants, nous avons mis au point un banc de mesures qui permet l'exposition des matériaux, le contrôle des concentrations de polluants ainsi que la récupération synchrone des données relatives à l'évolution des concentrations dans le temps. La figure 2-3 représente le synoptique du banc de mesures développé au laboratoire.

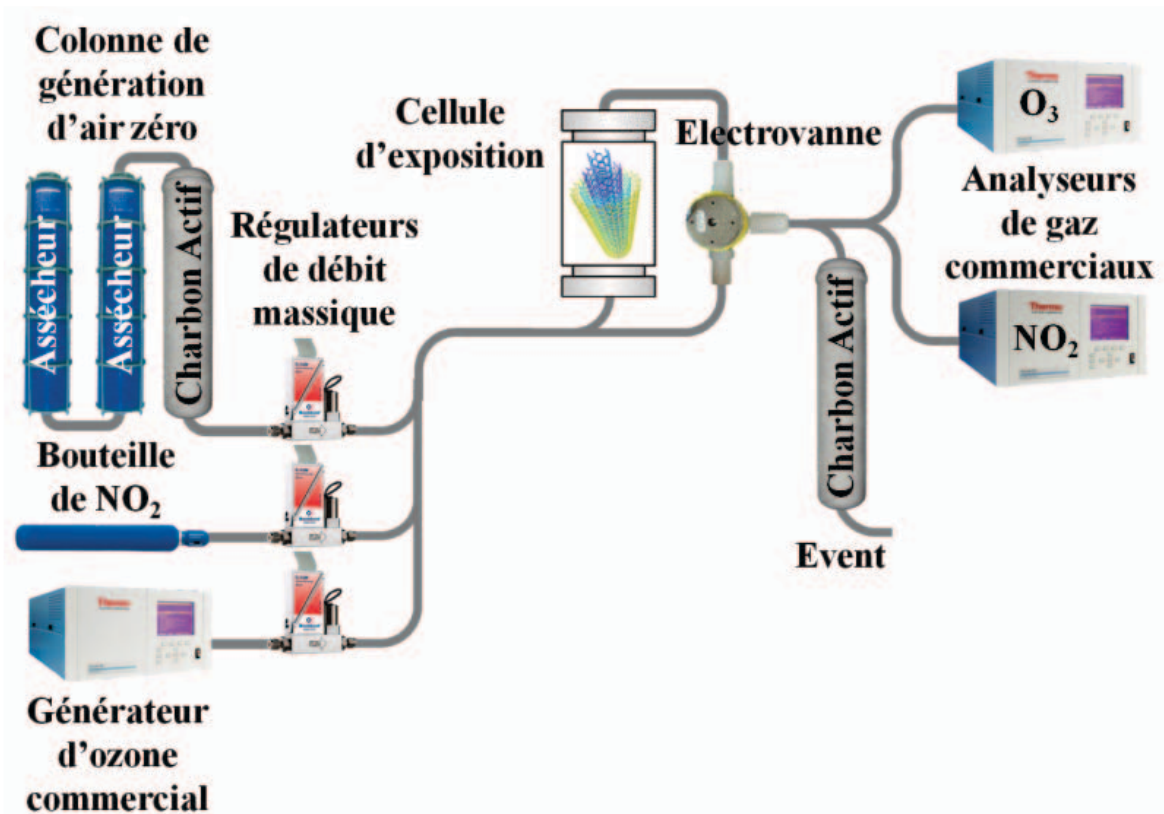


Figure 2-3: Synoptique du banc d'essai utilisé pour les expositions aux gaz des différents matériaux filtrants.

Le banc de test est constitué de trois parties :

- la génération des gaz polluants.
- la cellule d'exposition.
- la mesure des concentrations et l'acquisition de données.

Les gaz que nous utilisons sont délivrés par des bouteilles de gaz commerciales ou par des sources de production spécifiques lorsque le stockage n'est pas envisageable (comme pour l'ozone compte tenu de son instabilité chimique). Ainsi, le dioxyde d'azote est issu de bouteille à concentration calibrée, dilué soit dans l'air soit dans l'azote. L'ozone, quant à lui, est produit par un générateur interne à l'analyseur de O_3 . Il est obtenu à partir du dioxygène de l'air, ionisé par rayonnement ultra-violet grâce à une lampe émettant à 185 nm selon le processus suivant :



La concentration d'ozone produit est ajustable en modulant l'intensité de la lampe. Les gaz polluants sont injectés dans le circuit fluide par l'intermédiaire de régulateurs de débit massique contrôlés informatiquement. Ceux-ci permettent d'obtenir, dans la chambre d'exposition, des concentrations en polluant allant d'une dizaine de ppb jusqu'au ppm et de réguler simultanément le flux total.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'air zéro, utilisé pour diluer les gaz jusqu'à de très faibles valeurs de concentration, est un air composé majoritairement de dioxygène, O_2 , et de diazote N_2 . Il est généré à partir d'air atmosphérique asséché par deux cartouches de dessicant (Silica Gel) et purifié par passage au travers d'une cartouche de charbon actif. Cette association permet d'obtenir un air sec (seulement 2 % d'humidité) débarrassé de toutes molécules pouvant interférer avec nos gaz cibles.

La seconde partie du banc de mesure constitue le cœur du dispositif expérimental de notre étude : la cellule de filtration. Celle-ci contient le matériau filtrant potentiel à exposer aux gaz oxydants. Pour éviter toute interférence avec le matériau de la cellule, celle-ci est entièrement réalisée en polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon[®]), matériau inerte chimiquement à température ambiante. La figure 2-4 représente une coupe schématique de la cellule de filtration (figure 2-4a) ainsi qu'une vue éclatée (figure 2-4b).

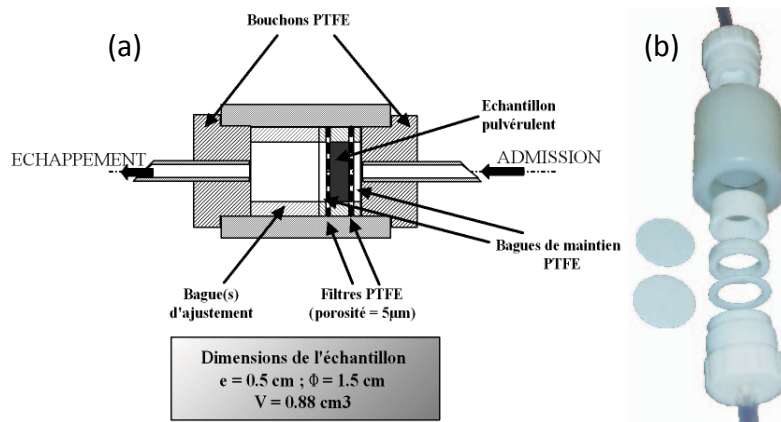


Figure 2-4: Coupe (a) et vue éclatée (b) de la cellule de filtration.

La poudre filtrante est incluse dans la chambre et est maintenue sans la tasser par deux membranes microporeuses en PTFE (bagues de maintien sur la figure 2-4). La cellule de mesure est située en amont d'une électrovanne trois voies qui est utilisée pour acquérir cycliquement la concentration de polluant à la sortie de la cellule de filtration et en amont de celle-ci. Les valeurs correspondantes à ces deux concentrations sont appelées respectivement concentrations amont, C_{amont} et aval, C_{aval} . Pour faciliter la compréhension, la figure 2-5 représente la distribution du flux gazeux au sein de l'électrovanne dans chacun des cas.

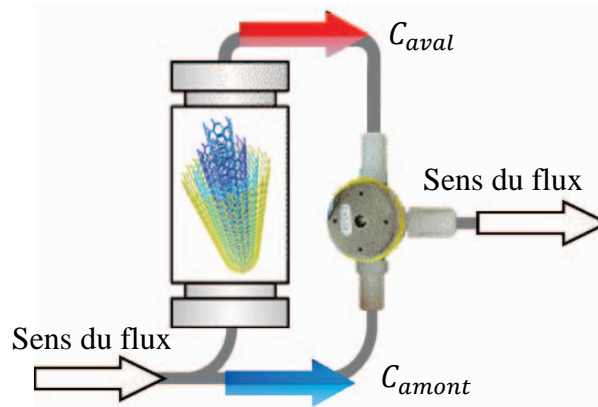


Figure 2-5: Schéma de la cellule de filtration représentant les concentrations amont et aval.

La dernière partie du banc de mesure est constituée par les analyseurs de gaz commerciaux. Ils permettent un contrôle continu de la concentration de polluants. L'évolution de la concentration au cours du temps permet de caractériser la réactivité du matériau testé. L'acquisition est réalisée à l'aide de multimètres à mémoire, Keithley[®] 2000 ou Keithley[®] 2700 en fonction du nombre d'informations souhaitées. Les données sont alors enregistrées sous forme de fichier et sont facilement exploitables par un tableur. L'intervalle de temps entre deux acquisitions a été synchronisé avec le temps de réponse des analyseurs de gaz, soit un point toutes les 10 secondes. Le pilotage informatique de l'intégralité du banc de test, de la dilution des espèces jusqu'à l'acquisition synchrone des données, est assuré par un instrument virtuel (Virtual Instrument – VI) développé sous Labview[®].

1.3 Protocole de mesure

L'organisation mondiale de la santé a fixé, dans un texte officiel de 2005 [1], les valeurs de concentrations limites d'ozone et de dioxyde d'azote à $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (valeur moyenne sur 8 heures) et $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ (valeur moyenne horaire) respectivement, soit 51 ppb pour O_3 et 106 ppb pour NO_2 . Afin de couvrir la gamme de concentrations en polluants oxydants mesurable dans l'atmosphère, nous avons délibérément fixé la concentration d'exposition maximale à 200 ppb. Cette limite nous permet également d'inclure les valeurs de concentration correspondant aux seuils d'alerte nationaux, soit 180 ppb pour O_3 et 200 ppb pour NO_2 . Pour valider l'efficacité des matériaux étudiés comme filtre chimique sélectif à O_3 , ceux-ci sont exposés à des concentrations de polluants comprises entre 0 et 200 ppb avec une résolution de 20 ppb. En respectant ces conditions expérimentales, nous avons mis au point les protocoles d'exposition présentés dans les figures 2-6a et b.

Le protocole d'exposition au NO_2 par concentrations décroissantes se justifie par le manque de stabilité du mélange gazeux dans les bouteilles commerciales. En respectant cet enchaînement, c'est-à-dire en débutant par des expositions à de fortes concentrations, la constante de temps nécessaire pour atteindre une concentration stabilisée au sein de la ligne fluide est réduite au maximum. Son influence sur la cinétique d'évolution de la concentration en amont du filtre est donc minime. Compte tenu de la forte réactivité chimique de l'ozone sur les matériaux, le protocole d'exposition à O_3 par concentrations croissantes permet de mesurer les rendements de filtration des matériaux tout en s'affranchissant d'un vieillissement prématuré.

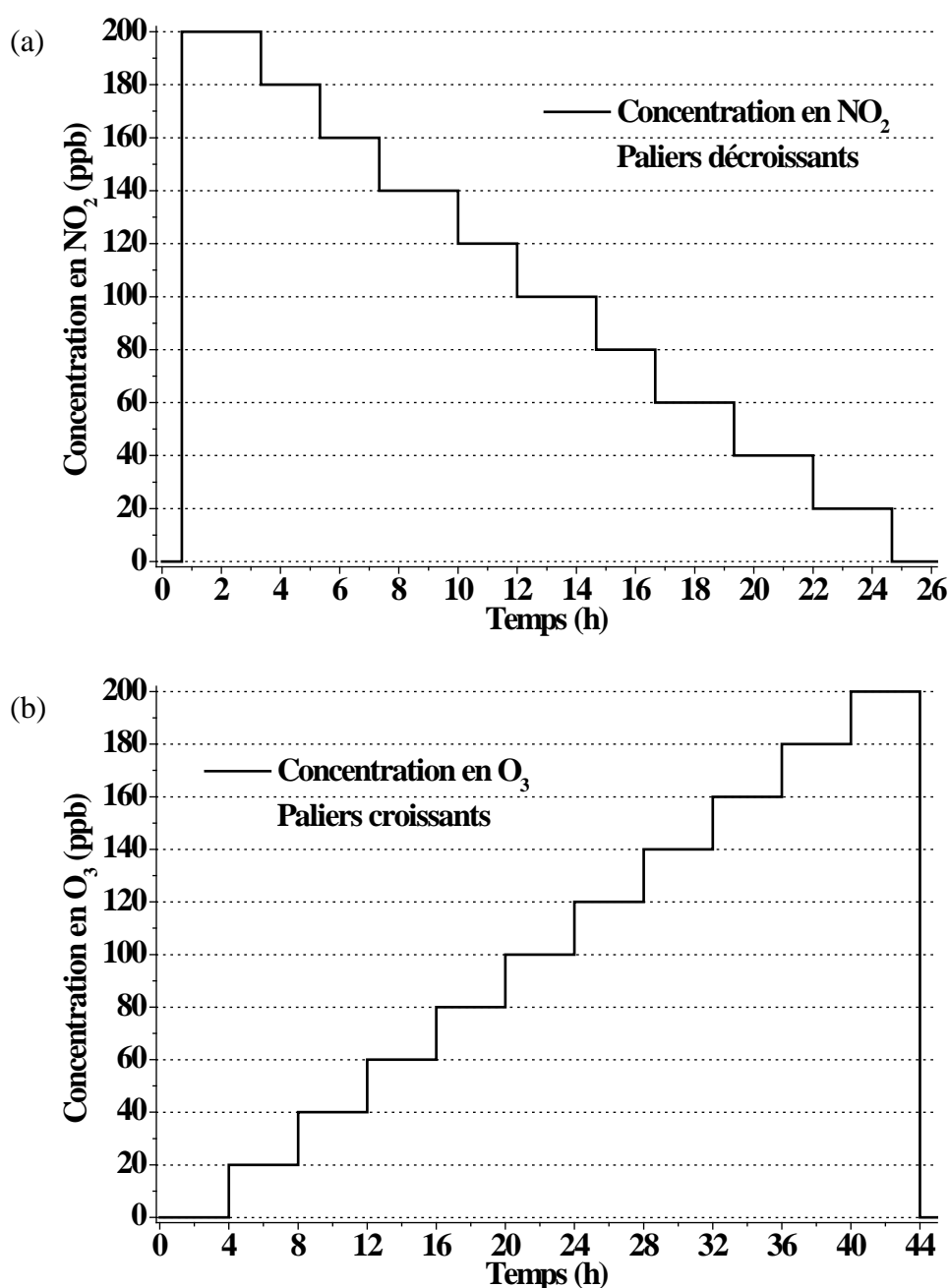


Figure 2-6: Protocole d'exposition aux gaz oxydants ; évolution décroissante pour le dioxyde d'azote (a) et croissante pour l'ozone (b).

L'efficacité du matériau en tant que filtre chimique est définie de manière quantitative par le rendement de filtration. Pour chaque concentration, plusieurs mesures successives du rendement de filtration sont effectuées afin d'apprécier la reproductibilité des données ou en cas de disparités entre ces valeurs, de déterminer l'évolution du matériau au cours des expositions consécutives. Ce rendement de filtration est par définition le rapport entre la concentration éliminée et la concentration initiale à laquelle est soumis le matériau. Afin de calculer ce rendement, un cycle d'exposition est donc composé de 2 phases :

- une phase durant laquelle le flux de gaz oxydant traverse la chambre d'exposition contenant le matériau à caractériser ; l'analyseur de gaz placé en sortie de la chambre d'exposition mesure alors la concentration en aval du filtre, C_{aval} .

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- une phase durant laquelle le flux de gaz oxydant ne traverse pas la chambre d'exposition ; l'analyseur de gaz mesure alors la concentration en amont du filtre, C_{amont} , cette valeur correspondant à la concentration initiale en polluant.

Le rendement de filtration ou pouvoir filtrant du matériau, noté η , est alors défini par la relation suivante :

$$\eta = 100 \times \left(\frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}} \right) \quad (2.6)$$

La périodicité des cycles d'exposition est fixée à 1 h pour l'ozone et 40 min pour le dioxyde d'azote. Chaque cycle est divisé en deux phases, chaque phase représentant la moitié du temps d'exposition. On parle alors de rapport cyclique d'une valeur de 0,5. Durant la seconde phase, la chambre d'exposition est isolée du flux, le matériau reste alors en atmosphère confinée. Puisque les analyseurs commerciaux présentent différentes erreurs de mesures (référéncées dans les tableaux 2-1 et 2-2), le rendement de filtration est lui-même associé à une erreur.

Nous retiendrons exclusivement trois éléments, dont les valeurs sont fournies par la documentation du constructeur :

- l'erreur de précision, égale à 1 et 0,4 ppb pour les analyseurs d'ozone et d'oxydes d'azote respectivement.
- l'erreur de linéarité, égale à 1 % de la concentration lue à pleine échelle pour les deux analyseurs de gaz,
- et enfin, l'erreur de zéro, estimée à 0,25 ppb pour l'analyseur d'ozone et 0,2 ppb pour celui d'oxydes d'azote.

A partir de ces données, nous définissons l'incertitude absolue (appelée également erreur) sur la valeur du rendement, $\Delta\eta$, par l'équation suivante :

$$\Delta\eta = \eta \times \frac{(C_{amont} \times \Delta C_{aval} + C_{aval} \times \Delta C_{amont})}{(C_{amont} \times |C_{amont} - C_{aval}|)} \quad (2.7)$$

avec respectivement ΔC_{amont} et ΔC_{aval} les incertitudes absolues sur les concentrations amont et aval.

Ces deux dernières incertitudes sont estimées à partir de l'équation :

$$\Delta C = C \times \text{erreur de linéarité} + \text{erreur de zéro} + \text{erreur de précision}$$

Le calcul ayant permis d'aboutir à l'équation précédente est le suivant :

$$\eta = \frac{|C_{amont} - C_{aval}|}{C_{amont}}$$

$$\ln(\eta) = \ln\left(\frac{|C_{amont} - C_{aval}|}{C_{amont}}\right)$$

$$\ln(\eta) = \ln(|C_{amont} - C_{aval}|) - \ln C_{amont}$$

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{d(|C_{amont} - C_{aval}|)}{|C_{amont} - C_{aval}|} - \frac{dC_{amont}}{C_{amont}}$$

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{d(|C_{amont} - C_{aval}|) \times C_{amont} - dC_{amont} \times (|C_{amont} - C_{aval}|)}{C_{amont} \times (|C_{amont} - C_{aval}|)}$$

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{C_{aval} \times dC_{amont} - C_{amont} \times dC_{aval}}{C_{amont} \times (|C_{amont} - C_{aval}|)}$$

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{C_{aval} \times \Delta C_{amont} + C_{amont} \times \Delta C_{aval}}{C_{amont} \times (|C_{amont} - C_{aval}|)}$$

$$\Delta\eta = \eta \times \frac{(C_{amont} \times \Delta C_{aval} + C_{aval} \times \Delta C_{amont})}{(C_{amont} \times |C_{amont} - C_{aval}|)}$$

En rapportant le calcul du rendement de filtration à notre contexte d'étude, nous pouvons alors déterminer les objectifs de performances d'un filtre sélectif efficace. Le matériau doit présenter une totale imperméabilité à l'ozone, c'est-à-dire que le rendement de filtration η doit tendre vers 100 %. Vis-à-vis du dioxyde d'azote, il ne doit exister aucune interaction, c'est-à-dire que η doit tendre vers 0 %. Autrement dit, le cahier des charges du filtre sélectif à ozone doit s'établir selon : $\eta_{O_3} = 100 \%$ et $\eta_{NO_2} = 0 \%$. Pour illustrer notre propos, deux comportements opposés seront décrits.

1.4 Comportements types

En respectant les spécifications énoncées précédemment, deux comportements extrêmes peuvent être observés :

- une totale filtration des molécules gazeuses par le matériau ($\eta = 100 \%$),
- une perméabilité totale du matériau vis-à-vis des molécules gazeuses ($\eta = 0 \%$).

Le premier comportement correspond à une réactivité totale entre les molécules gazeuses et le matériau. Aussi, les données délivrées par l'analyseur montrent des passages par des minima de concentrations égales à 0 lorsque la filtration est intégrale. La figure 2-7 représente un résultat type correspondant à la filtration totale.

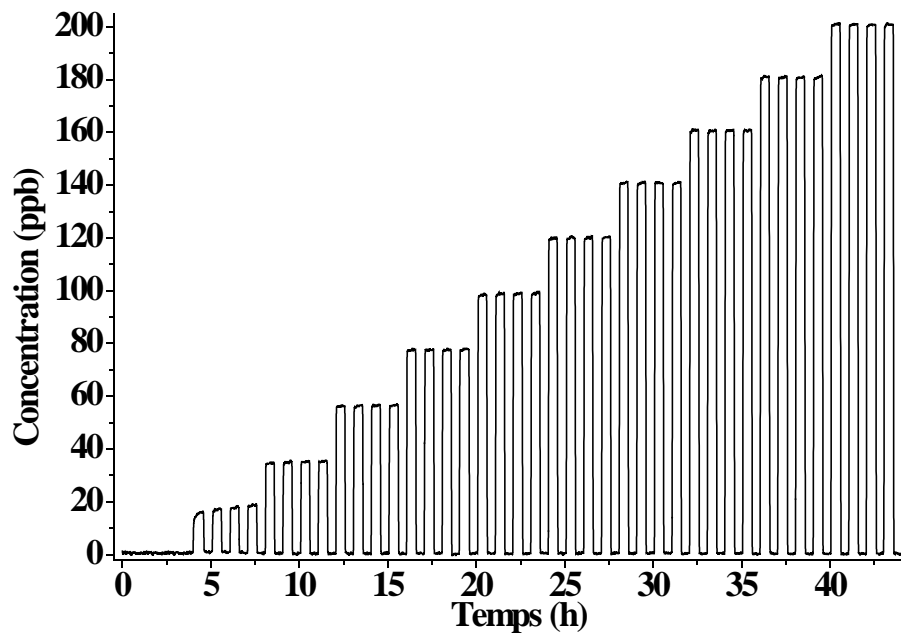


Figure 2-7: Evolution de la concentration en fonction du temps dans le cas d'un matériau présentant une filtration totale des molécules gazeuses.

La figure 2-8 représente sur quelques périodes l'évolution cyclique de la concentration durant les deux phases de fonctionnement décrites dans le paragraphe précédent. Les valeurs de concentrations en amont et en aval de la chambre d'exposition contenant le matériau testé sont déterminées en régime stationnaire, c'est-à-dire lorsque la concentration atteint une valeur stabilisée, comme illustré par la figure 2-8.

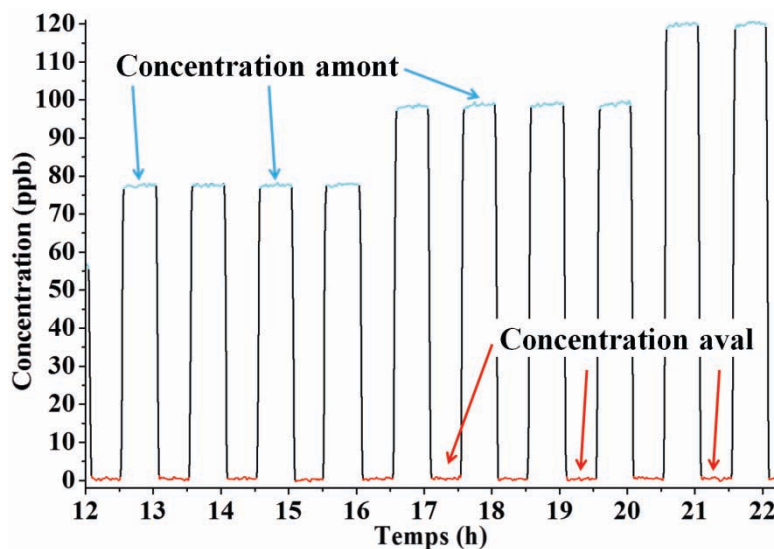


Figure 2-8: Détails des paliers d'exposition. Les flèches désignent les paliers correspondants aux concentrations amont et aval.

Le deuxième comportement correspond à une inertie réactionnelle entre le matériau et les molécules gazeuses. Les concentrations mesurées en amont et en aval de la chambre d'exposition sont alors semblables. La figure 2-9 illustre un tel comportement.

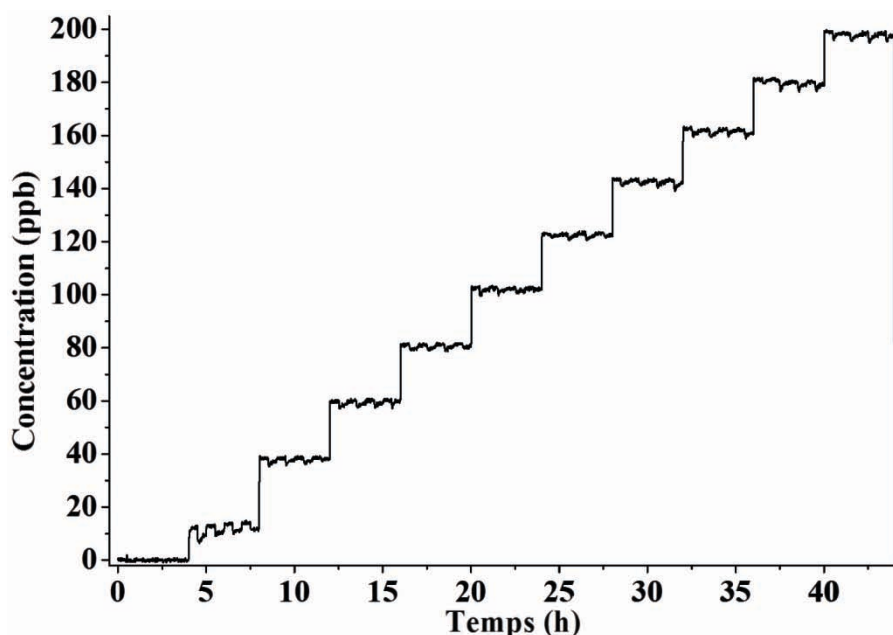


Figure 2-9: Evolution de la concentration en fonction du temps dans le cas d'un matériau présentant une faible filtration des molécules gazeuses.

Nous venons de définir les protocoles expérimentaux utilisés pour évaluer les performances de filtration des différents matériaux vis-à-vis des espèces gazeuses ciblées. Intéressons-nous à présent aux techniques physicochimiques à notre disposition pour formaliser les mécanismes réactionnels mis en jeu entre gaz et matériaux, caractériser l'évolution des matériaux dans le temps et au cours des expositions successives et permettre ainsi d'optimiser les performances des filtres chimiques par des traitements adaptés ou des méthodologies de travail pertinentes.

II. Les techniques de caractérisation physico-chimique

Les techniques de caractérisation physico-chimique seront détaillées dans ce chapitre préliminaire. Nous nous efforcerons d'expliquer la méthode mise en œuvre, le matériel employé, la nature des informations extraites, ainsi que les spécificités de chacune d'entre elles. En respectant ce schéma, nous développerons les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la résonance paramagnétique électronique (RPE), l'adsorption de diazote (N_2) à 77 K et la mesure de surface spécifique qui en découle, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil ("near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy", NEXAFS).

La combinaison de ces techniques permet d'accéder à des informations utiles sur le volume du matériau (DRX, RPE, FTIR) ou sur sa surface (adsorption de N_2 , Raman, IR en mode ATR, NEXAFS, MEB). Les données sur l'organisation structurale (DRX, Raman), la nature des liaisons chimiques (FTIR, NEXAFS), la présence de défauts (RPE, Raman) ainsi que la morphologie (MEB) seront exploitées pour comprendre les interactions avec les gaz polluants, les analyses pouvant être réalisées avant et après exposition.

2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la caractérisation des matériaux pulvérulents ou en couches minces est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette méthode d'analyse non destructive est simple à mettre en œuvre. Sa polyvalence provient du fait qu'elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Il est donc possible d'effectuer directement l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle permet de caractériser aussi bien des matériaux organiques qu'inorganiques selon deux modes d'analyse :

- en transmission, permettant l'analyse des matériaux déposés sur un substrat transparent en infrarouge et de poudres dispersées dans une pastille de KBr déshydraté (selon la nature de l'échantillon, le pourcentage de matériau analysé est fixé entre 0.5 et 2 % en masse).
- par Réflexion Totale Atténuée (ATR), analysant les produits déposés sur un substrat non-transparent au rayonnement infrarouge, les films polymères épais mais également les poudres. Dans ce dernier cas, l'échantillon ne nécessite pas de préparation et peut être étudié tel quel.

La spectroscopie infrarouge est une technique spectroscopique vibrationnelle. Pour comprendre son principe, il faut, par analogie, considérer la molécule comme un assemblage de solides (les atomes) liés par des ressorts (les liaisons chimiques, covalentes ou ioniques) dont les constantes de raideur sont connues. Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse ce solide, si la longueur d'onde du faisceau lumineux incident correspond à une énergie voisine de celle nécessaire pour entraîner la vibration de ce ressort, une atténuation de l'intensité du rayonnement est enregistrée. La spectroscopie infrarouge exploite donc le fait que chaque molécule possède des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent, se déforment ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets.

La mécanique quantique montre que l'énergie d'une molécule est quantifiée. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut séparer cette énergie en trois contributions :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.8)$$

où E_e correspond à l'énergie des électrons,

E_v caractérise l'énergie vibrationnelle des noyaux,

E_r est l'énergie due à la rotation de la molécule,

Le classement suivant, par énergies décroissantes, peut être fait $E_e \gg E_v \gg E_r$.

Les variations de l'énergie E_v sont impliquées en spectroscopie IR. Elles sont dues aux vibrations des noyaux de la molécule et peuvent être appréhendées à partir du modèle de l'oscillateur harmonique. Considérons le cas d'une molécule diatomique : la fréquence de vibration d'un tel oscillateur dépend de la masse des atomes (m et M) et de la force de la liaison, assimilable à la constante de raideur k , comme suggéré dans la figure 2-10.

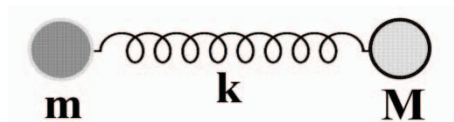


Figure 2-10: Description de la liaison comme un oscillateur simple harmonique.

Si l'on admet que l'oscillateur est harmonique, c'est-à-dire que l'élongation est proportionnelle à la force exercée, alors la fréquence ν_0 de la vibration peut s'exprimer selon la loi de Hooke par :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.9)$$

avec $\mu = mM/(m + M)$, la masse réduite de l'oscillateur reliant entre elles les masses m et M .

L'énergie d'un tel oscillateur est donnée par l'équation :

$$E_v = (v + 1/2)h\nu_0 \quad (2.10)$$

En fait, la courbe réelle d'énergie potentielle d'une molécule diatomique ne s'identifie à celle de l'oscillateur harmonique que pour de faibles déplacements atomiques autour de la position d'équilibre de la liaison.

Elle suit le modèle proposé par le physicien Philip Morse [2] selon :

$$E(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 + E(r_e) \quad (2.11)$$

où r est la distance entre atomes,

r_e est la longueur de la liaison à l'équilibre,

D_e est la profondeur du puits énergétique (défini par rapport aux atomes dissociés),

et a contrôle la "largeur" du potentiel et vaut $a = \sqrt{k_e/2D_e}$, avec k_e la constante de force au minimum du puits.

La figure 2-11 représente simultanément la courbe parabolique de l'oscillateur harmonique et celle de Morse.

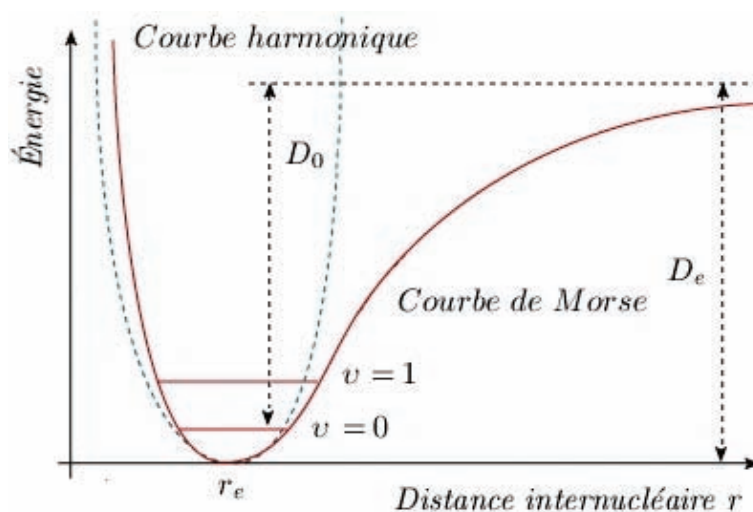


Figure 2-11: Courbe de potentiel harmonique et courbe dite de Morse [3].

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Cette dernière se démarque de la courbe idéale pour les très faibles distances internucléaires où un trop grand rapprochement des noyaux est quasi impossible. Elle s'en écarte également pour les grandes distances internucléaires puisque au-delà d'une certaine valeur, l'énergie n'est pas suffisante pour assurer la cohésion de la liaison et la molécule est dissociée. Lors de la transition entre deux niveaux d'énergie successifs, la différence d'énergie ΔE reste constante et égale à :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu_0 \quad (2.12)$$

avec ν_0 la fréquence du rayonnement incident capable d'induire la transition entre niveaux

h la constante de Planck,

et ΔE la différence entre deux niveaux d'énergie caractérisés par des nombres quantiques différents.

Lors de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et une liaison chimique, il est possible que celui-ci véhicule une énergie équivalente à celle nécessaire à la transition entre deux niveaux d'énergie successifs. L'absorption d'un photon entraîne alors l'excitation de la liaison et l'atténuation du rayon incident. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'ensemble des conditions nécessaires à l'interaction entre le rayonnement infrarouge et la molécule constituent les règles de sélection. Elles sont basées sur le fait que l'absorption infrarouge ne peut avoir lieu que si le moment dipolaire de la molécule est modifié. Un spectre infrarouge est donc constitué de raies correspondantes à différents modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau.

Pour une molécule formée de N atomes, on dénombre $3N$ degrés de liberté. Trois d'entre eux représentent la translation de l'ensemble de la molécule dans les trois directions de l'espace et trois autres définissent sa rotation autour de chacun de ces axes. Les mouvements internes de vibration de la molécule sont donc déterminés par les $3N - 6$ coordonnées restantes ($3N - 5$ si la molécule est linéaire). Parmi celles-ci, on distingue deux groupes de vibrations moléculaires : d'une part les vibrations qui entraînent une variation de la longueur des liaisons (mode d'élongation) et d'autre part celles qui impliquent une modification de l'angle entre les liaisons (vibration de déformation). La figure 2-12 donne l'exemple des modes de vibration visibles en spectroscopie infrarouge dans le cas d'un groupement $-\text{CH}_2$ [4].

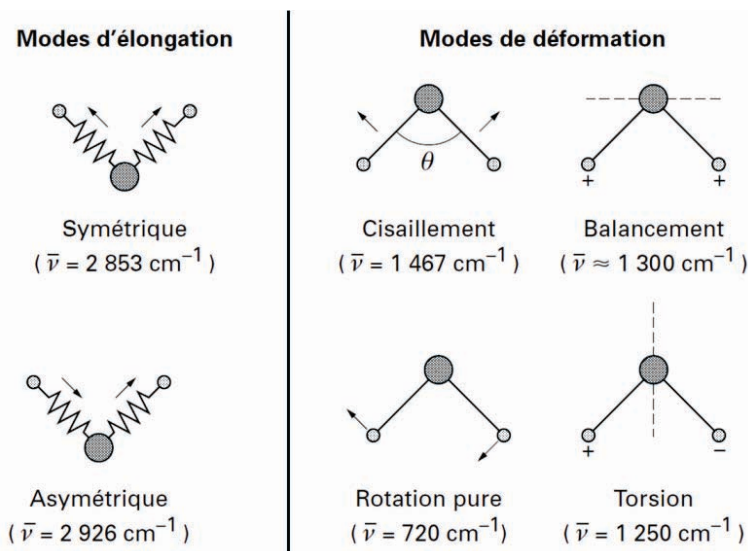


Figure 2-12: Modes de vibrations visibles en spectroscopie infrarouge dans le cas d'un groupement CH_2 [4].

De la même manière, une ou plusieurs bandes d'absorption sont attribuées à chaque couple atome/vibration grâce à des tables caractéristiques. Le passage d'un rayonnement infrarouge, émis par un spectromètre, à travers l'échantillon permet l'analyse et la mesure des intensités d'absorption par le matériau, pour les longueurs d'ondes de la gamme étudiée. Le domaine spectral de l'infrarouge s'étend entre $0,78\text{ }\mu\text{m}$ à $1000\text{ }\mu\text{m}$ soit entre 13000 cm^{-1} et 10 cm^{-1} .

Il est subdivisé en trois zones :

- le proche infrarouge entre $0,78$ et $2,5\text{ }\mu\text{m}$ (13000 et 4000 cm^{-1}),
- l'infrarouge moyen entre $2,5$ et $25\text{ }\mu\text{m}$ (4000 et 400 cm^{-1}),
- l'infrarouge lointain entre 25 et $1000\text{ }\mu\text{m}$ (400 et 10 cm^{-1}).

Même si les régions du proche et lointain IR suscitent un certain intérêt, c'est le domaine de l'infrarouge moyen qui reste le plus adapté pour la spectroscopie. En effet, le domaine d'énergie compris entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Le dispositif le plus utilisé pour l'analyse chimique est le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. L'utilisation simultanée d'un interféromètre de Michelson et de l'algorithme de transformée de Fourier a permis de considérablement réduire les temps de mesure et d'atteindre une meilleure résolution, une sensibilité accrue ainsi qu'un gain en reproductibilité.

Comme nous l'avons évoqué en début de ce paragraphe, il existe plusieurs modes d'analyse. Le premier se base sur la mesure de l'intensité lumineuse qui traverse l'échantillon : c'est le montage en transmission. Le pourcentage de lumière à la sortie de l'échantillon est appelé "transmittance" (%T). On obtient alors l'absorbance A par l'équation :

$$A = \log \frac{1}{\%T} \quad (2.13)$$

Le second mode est la réflexion totale atténuée. Elle est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe du dispositif ATR est de faire subir au faisceau lumineux plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal. Celui-ci doit être transparent en IR et présenter un indice de réfraction supérieur à celui de l'échantillon. Lorsque qu'il arrive à l'interface, il subit soit une réflexion totale, soit une réflexion atténuée après avoir en partie pénétré dans l'échantillon. Cependant, l'échantillon doit présenter une épaisseur d'au moins une demi-longueur d'onde, soit entre 2 et 10 μm pour le moyen infrarouge.

D'après la loi de Snell-Descartes, le faisceau subit une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon. En réalité, une partie de l'onde pénètre dans l'échantillon. Cette onde, appelée onde évanescence peut être absorbée. Une partie de l'énergie est donc retenue et la réflexion totale est atténuée. Dans ce type de montage, on mesure le pourcentage de lumière réfléchi que l'on nomme réflectance % R. En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption. La technique ATR est utilisable pour tout type de matériaux, qu'il soit sous forme de poudre, de films minces ou de liquides. Elle est idéale pour les échantillons très absorbants ou pour une étude de surface de films minces ou non.

La spectroscopie apporte des informations analytiques sur les carbones et les molécules organiques utilisés au cours de ce travail. Elle permettra de vérifier la pureté des filtres, leur évolution ainsi que d'identifier les fonctions de surface (C-F, COOH, C=O,...). Les spectres de notre étude ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre IRTF Thermo 5700 Nicolet, dans la gamme $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 scans par spectre.

2.2 La spectroscopie Raman

2.2.1 L'effet Raman

La spectroscopie Raman est souvent utilisée en complément de la spectroscopie infrarouge. Fonctionnant sur le même principe, elle met en jeu non plus une transition entre deux niveaux énergétiques existants, mais avec des niveaux d'énergie virtuels. Les transitions peu actives ou inactives en IR sont actives en Raman et inversement et, à ce titre, les deux méthodes sont complémentaires. Par exemple, les doubles liaisons, simples ou conjuguées, résulteront en une bande intense en Raman alors qu'elles sont peu visibles en infrarouge.

Dans le cas de la spectroscopie Raman, l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière peut être envisagée comme l'interaction entre le champ électrique d'un rayonnement électromagnétique et des charges constituant des dipôles dans la matière, que ces dipôles soient induits ou permanents. Le rayonnement ne cède donc pas directement de l'énergie aux oscillateurs mécaniques, mais l'interaction se fait via le dipôle induit \vec{p} d'après la relation suivante :

$$\vec{p} = \overline{\alpha} \vec{E} \quad (2.14)$$

où $\overline{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité d'ordre 2 du système oscillant et \vec{E} le champ électrique oscillant à la fréquence ω_0 , défini par $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les n dipôles peuvent osciller autour de leurs positions d'équilibre Q_n^0 selon $Q_n = Q_n^0(\cos \omega_n t)$, où ω_n est la fréquence propre de l'oscillateur n dans le système des coordonnées normales.

La polarisabilité traduit la capacité du nuage électronique à adopter le moment dipolaire électrique induit \vec{p} . Le tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ est symétrique, ce qui signifie que $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. De plus dans le cas d'un système à symétrie sphérique, il peut être réduit à un scalaire α_0 . La polarisabilité du système peut être développée en série de Taylor dans un repère de coordonnées normales telles que :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_n \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n^0} Q_n + \dots \quad (2.15)$$

Au premier ordre, on peut donc écrire le moment dipolaire induit sous la forme :

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_n \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n^0} \right)_0 Q_n^0 \cos(\omega_n t) \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.16)$$

$$\vec{p} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{DIFFUSION RAYLEIGH}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n^0} \right)_0 Q_n^0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 - \omega_n) t}_{\text{DIFFUSION STOKES}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n^0} \right)_0 Q_n^0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 + \omega_n) t}_{\text{DIFFUSION ANTI-STOKES}}$$

Il est possible de décomposer le moment dipolaire en trois termes distincts:

- une diffusion sans changement de fréquence que l'on nomme diffusion de Rayleigh ou diffusion élastique. Cette diffusion existe dans tous les cas,
- deux diffusions inélastiques, qui présentent donc un changement de fréquence. Elles sont symétriques par rapport à la fréquence du rayonnement incident ω_0 et sont nommées diffusions Stokes et anti-Stokes.

Pour qu'un processus de diffusion Raman soit observé, il est nécessaire qu'au moins un oscillateur n existe, c'est-à-dire mathématiquement $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n^0} \right)_0 \neq 0$. Le traitement classique de la diffusion Raman explique aisément l'existence des raies de part et d'autre du pic de diffusion Rayleigh. Cependant, il ne reproduit pas les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes, ni leur différence, que seul le traitement quantique permet d'obtenir. La description quantique d'un oscillateur amène à la quantification de l'énergie en niveaux $E = h\nu(n + 1/2)$ avec la règle de sélection de transition entre deux niveaux vibrationnels : $\Delta n = \pm 1 \rightarrow \Delta E = h\nu$.

Dans les processus de diffusion Stokes et anti-Stokes, le photon incident a une énergie $h\nu$. Au contact de la matière, il fait transiter le système d'un niveau n (ou $n + 1$) vers un niveau énergétique virtuel, puis il se désexcite sur le niveau $n + 1$, diffusion Stokes (ou n , diffusion Anti-Stokes). La figure 2-13 illustre les transitions énergétiques correspondantes aux diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes [5].

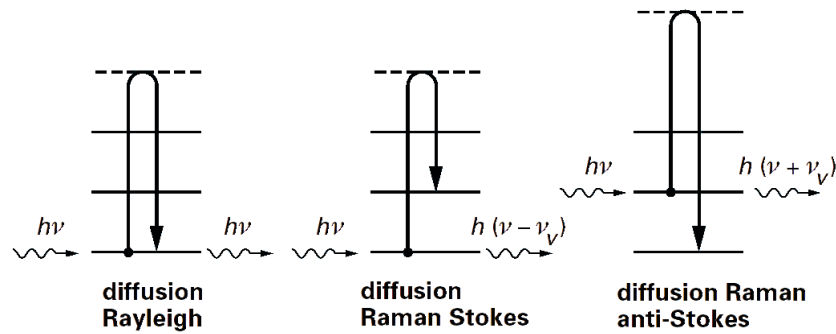


Figure 2-13: Les trois types de diffusion ; Rayleigh (élastique), Stokes et anti-Stokes (inélastiques) [5].

La population des niveaux d'énergie est donnée par une statistique de Boltzmann. Les niveaux les plus énergétiques sont donc les moins peuplés. De ce fait, le processus Stokes est plus probable, partant d'un niveau n vers le niveau $n + 1$. Dans les spectres Raman, les raies Stokes et anti-Stokes sont ainsi symétriques par rapport à l'énergie incidente représentée par le pic Rayleigh mais présentent des intensités différentes. La figure 2-14 donne une représentation schématisée d'un spectre Raman mettant en évidence la contribution de chaque raie ainsi que la différence d'intensité. Donc en pratique, on s'intéresse généralement à la diffusion Stokes (perte d'énergie) car elle est plus probable et plus intense que la diffusion anti-Stokes (gain d'énergie).

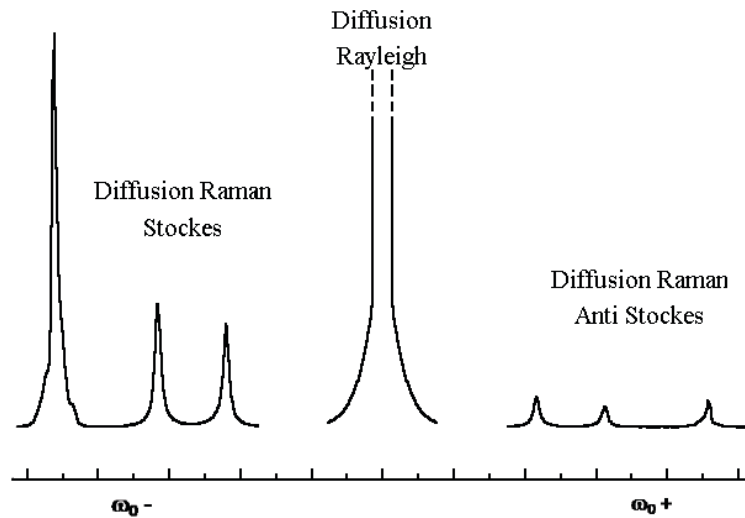


Figure 2-14: Représentation schématisée d'un spectre Raman avec les contributions élastique (Rayleigh) et inélastiques (Stokes et anti-Stokes) [6].

Lors de l'excitation des niveaux d'énergie, si l'énergie incidente est exactement égale à l'énergie entre un niveau vibrationnel et un niveau électronique réel supérieur, le système entre en résonance. Ceci entraîne une divergence de l'intensité du signal Raman, phénomène que l'on observe couramment avec les nanotubes de carbone. Le principe de résonance s'explique par la relation suivante :

$$I \propto \frac{A}{\nu_{nm}^2 - \nu_0^2} \quad (2.17)$$

Donc, si $h\nu$ tend vers l'énergie $h\nu_{nm}$ de transition entre les niveaux n et m , l'intensité du signal devient très grande : le système est en résonance.

2.2.2 Application aux matériaux carbonés

La spectroscopie Raman est une technique permettant d'accéder à de nombreuses informations, notamment l'état de désordre du carbone, difficilement appréciable par d'autres techniques de caractérisation lorsqu'il augmente. En effet, les spectres Raman des produits carbonés comportent généralement plusieurs bandes caractéristiques que l'on note D (pour désordre) et G (pour graphite) et 2D (pour second ordre de la bande D) en fonction des modes de vibration qu'elles caractérisent. Si l'on utilise une longueur d'onde d'excitation située dans le visible, les pics D et G correspondent à des modes de vibrations associés à des carbones hybridés sp^2 . L'excitation résonnant avec les orbitales π de ces sites les rend dominant par rapport aux carbones $C\ sp^3$. La notation $C\ sp^x$ sera utilisée pour définir l'état d'hybridation des atomes de carbone.

Le spectre Raman va donc dépendre de plusieurs paramètres :

- la présence de chaînes ou de cycles de $C\ sp^2$,
- le degré de désordre des longueurs et des angles de liaisons,
- la taille des particules de la phase sp^2 et le rapport sp^2/sp^3 .

La bande D est due au mode de respiration des cycles à six carbones du graphite. Elle résulte en un pic dans la gamme $1300-1360\ cm^{-1}$. Cette bande est absente dans les carbones purement sp^3 et dans le graphite cristallin de par la présence de restrictions de symétrie. Elle apparaît lorsque les plans graphitiques sont subdivisés en unités plus petites et son intensité est alors un indicateur du degré d'ordre des carbones désordonnés.

La bande G correspond au mode de vibration d'élongation de la liaison entre toutes les paires de carbones sp^2 , aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Dans le graphite cristallin, ce mode donne un pic à $1580\ cm^{-1}$. Sa largeur est directement liée aux angles de liaisons. Un élargissement de cette bande est interprété comme une augmentation du désordre.

La bande 2D, dénommée également G' , correspond à la seconde résonance de la bande D relative aux plans de graphène. Elle se caractérise par un pic centré autour de $2700\ cm^{-1}$. Dans la suite du manuscrit, nous focaliserons nos travaux sur les bandes D et G qui sont les plus représentatives du degrés d'ordre de la structure des matériaux nanocarbonés.

Ferrari et Robertson [7] ont proposé un classement des types de carbones en fonction de la variation de deux paramètres que l'on peut extraire des spectres Raman. Les types rencontrés sont répartis en fonction du rapport $C\ sp^2/sp^3$ (figure 2-15).

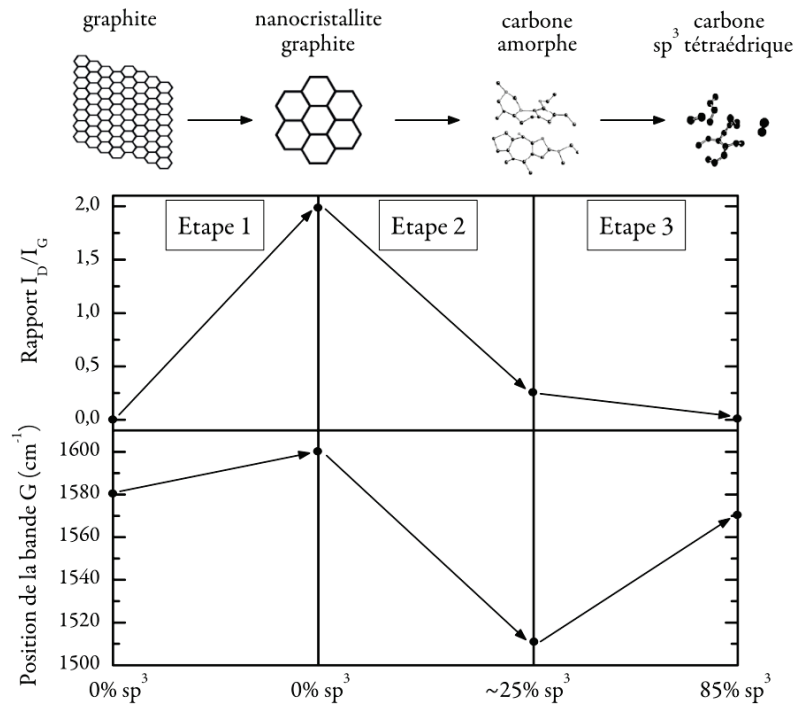


Figure 2-15: Variations de la position de la bande G et du rapport I_D/I_G avec l'augmentation du désordre corrélées à une augmentation de la quantité de C sp^3 .

Ce modèle en trois étapes met en évidence une division de plus en plus importante du carbone que ses auteurs qualifient de "trajectoire d'amorphisation". Les paramètres importants du spectre permettant de caractériser les carbones sont le rapport I_D/I_G , les positions des bandes D et G et enfin leurs profils, notamment la largeur à mi-hauteur (appelée FWHM pour Full Width at Half Maximum). Dans le modèle de Ferrari et Robertson, l'augmentation de l'état de division s'accompagne d'une augmentation continue de la largeur à mi-hauteur des bandes D et G.

Pour déterminer ces paramètres, le rapport I_D/I_G ou la largeur à mi-hauteur, il est indispensable de procéder à une simulation du spectre expérimental et à sa déconvolution. Généralement la bande D est simulée à l'aide d'une courbe lorentzienne et une fonction asymétrique de Breit-Wigner-Fano (BWF) est employée pour simuler la bande G [8,9]. Néanmoins, dans le cas de carbones très graphitiques avec un rapport I_D/I_G proche de 0, ces deux bandes peuvent être simulées à partir de deux gaussiennes. Dès que le matériau possède un faible taux de désordre, la bande G présente une distorsion importante qui oblige l'utilisation d'une fonction asymétrique. Le rapport I_D/I_G , où I_D et I_G correspondent respectivement à l'aire des pics déconvolués D et G, permet de remonter à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans de graphite noté L_a . D'une manière générale, la longueur de cohérence peut être reliée à la taille des cristallites suivant une direction définie par rapport à l'axe de croissance. Ce paramètre est important pour la quantification du désordre du carbone étudié.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les travaux de Ferrari montrent qu'il convient alors de distinguer deux cas de figures :

- pour un carbone purement sp^2 , appartenant à l'étape 1 du modèle, le calcul de L_a est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig (T-K):

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (2.18)$$

où $C(\lambda)$ est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation λ : $C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1$ avec, pour $400 \leq \lambda \leq 700$ nm, $C_0 = -12,6$ nm et $C_1 = 0,033$ nm,

- dans le cas où le carbone contient des C sp^3 , donc appartenant aux étapes 2 et 3, la relation proposée par Ferrari et Robertson doit être appliquée :

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda) \cdot L_a^2 \quad (2.19)$$

où $C'(\lambda) = C(\lambda)/8$.

Pour un carbone graphitisé, le spectre Raman présente une bande G prépondérante et le rapport I_D/I_G est proche de 0, comme le montre la figure 2-16 [10].

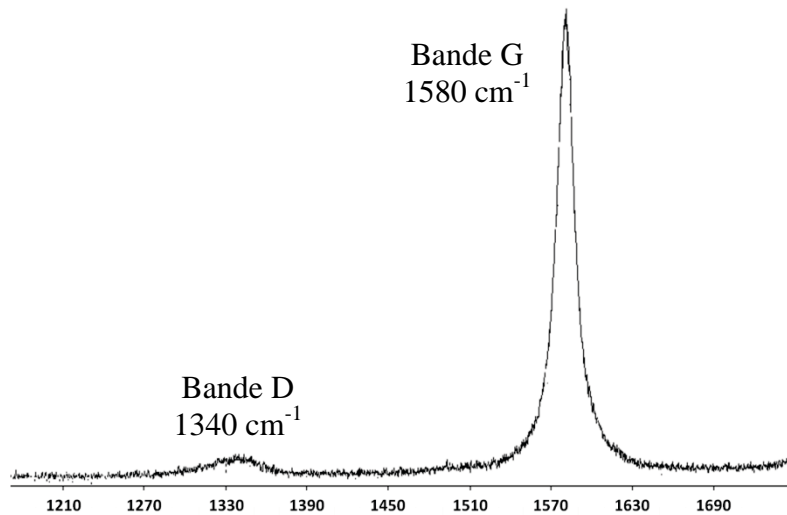


Figure 2-16: Spectre Raman de graphite naturel. Le rapport I_D/I_G est égale à 0,038 [10].

Enfin il existe un phénomène de résonance particulier que l'on observe uniquement dans le cas des nanotubes monofeuillets. Il s'agit d'un mode totalement symétrique correspondant à une respiration radiale du tube, d'où son appellation de "mode de respiration" ou RBM pour "Radial Breathing Mode". La figure 2-17 donne une représentation schématique de ce mode de respiration radiale.

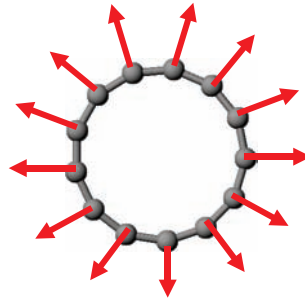


Figure 2-17: Schéma descriptif du mode RBM (vue en coupe).

L'observation des modes RBM renseigne sur les diamètres des nanotubes. Des études ont montré que le diamètre des tubes peut être déterminé via la fréquence ω de leur mode RBM à l'aide d'une relation du type :

$$\omega = \frac{A}{d} + B \quad (2.20)$$

avec ω , A et B exprimés en cm^{-1} et d le diamètre des tubes en nm.

Les valeurs de A et B dépendent des auteurs, mais les plus couramment utilisées sont celles données par Bachilo et al. [11] : $A = 223,5 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 12,5 \text{ cm}^{-1}$. La figure 2-18, extrait des travaux de Dresselhaus et al. [9], met en avant la présence d'une bande correspondante au mode de respiration radiale RBM proche de 200 cm^{-1} .

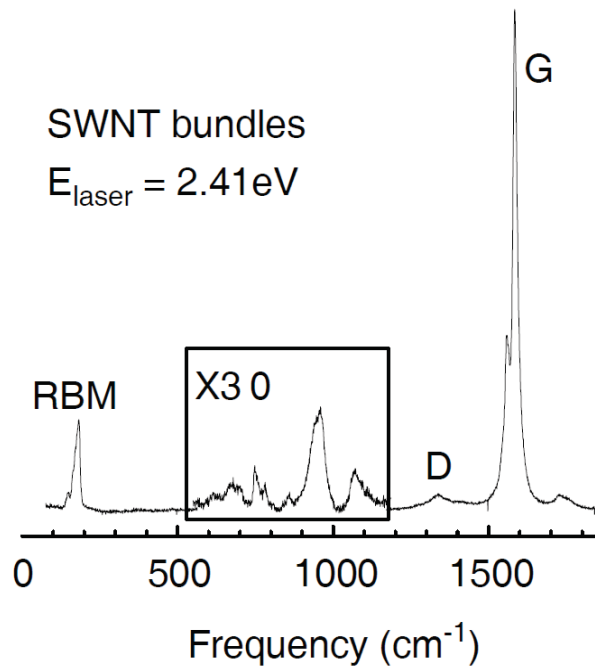


Figure 2-18: Spectre Raman de SWCNTs HiPco extrait des travaux de Dresselhaus et al. Le spectre montre les bandes D et G, ainsi que les modes de respiration radiale (RBM) [9].

Les spectres de notre étude ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 utilisé à température ambiante. La source de radiation est un laser à Argon réglé à une longueur d'onde de 514,5 nm. Le laser a été utilisé à faible puissance ($< 50 \text{ mW}$) afin d'éviter la décomposition de l'échantillon sous le faisceau. Ce point est systématiquement pris en compte en vérifiant la constance dans le temps des intensités mesurées.

2.3 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une des techniques d'analyse communément utilisées pour la caractérisation structurale des matériaux. Le principe général repose sur l'interaction entre l'échantillon et des rayons X et sur l'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de l'orientation dans l'espace.

Les rayons X constituent une onde électromagnétique qui interagit avec le nuage électronique des atomes. Comme dans le cas de la spectroscopie Raman, plusieurs types d'interactions se produisent, mais seule la diffusion élastique est exploitée. En diffraction X, les rayons X "rebondissent" sur le nuage électronique puis sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en conservant la même énergie et la même longueur d'onde que le rayon incident. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons X sera important ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. L'intensité des pics diffusés est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Alors que la spectroscopie FT-IR permet une identification directe des liaisons chimiques constitutives du matériau, la DRX renseigne sur ses propriétés cristallographiques. En utilisant la loi de Bragg, il est possible de prédire la position des pics correspondants aux interférences constructives, appelés "pics de diffraction" :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.21)$$

avec d la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,
 θ le demi-angle de déviation,
 n l'ordre de réflexion (nombre entier),
et λ la longueur d'onde des rayons X.

En connaissant la position des principaux pics de diffraction, il est donc possible de remonter à la distance interréticulaire d , notion importante dans la caractérisation des matériaux carbonés.

Un autre paramètre peut être déduit des diffractogrammes : la longueur de cohérence perpendiculairement à l'axe de croissance L_c , qui est le reflet de la taille des cristallites parallèlement à l'axe de croissance.

Celle-ci est calculée à partir de la formule de Scherrer :

$$L_c = \frac{K\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos \theta} \quad (2.22)$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X,
 $\Delta\theta$ la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,
 θ le demi-angle de déviation,
et K un facteur multiplicatif généralement pris égal à 0,9.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Expérimentalement, l'échantillon se présente comme une plaquette ou une coupelle contenant de la matière cristallisée sous forme pulvérulente. Dans le cas d'une matière amorphe, il est tout de même possible d'observer une diffraction des rayons X. Celle-ci révèle alors la proportion de matière cristallisée de l'échantillon. Dans tous les cas il est indispensable que la face où interviendra l'interaction avec le rayonnement présente un niveau totalement plan. Pour effectuer la mesure, plusieurs montages existent, mais le plus couramment utilisé est le montage de Bragg-Brentano (figure 2-19) [12].

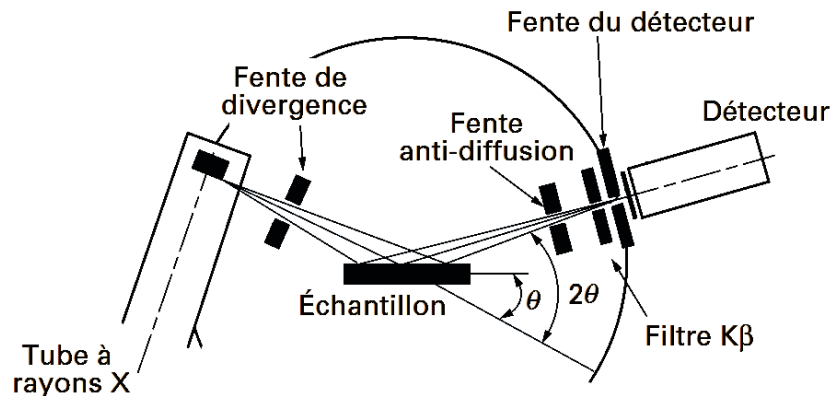


Figure 2-19: Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [12].

Deux configurations sont disponibles :

- la configuration dite " θ - θ " ; l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent de façon symétrique. L'angle entre l'horizontale et le tube à rayons X ou le détecteur vaut θ et la déviation est égale à 2θ (figure 2-20a),
- la configuration dite " θ - 2θ " ; on préfère souvent garder le tube à rayons X dans une position fixe. Donc, pour obtenir une déviation totale de 2θ , l'échantillon et le détecteur sont mobiles. Le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident et le détecteur forme un angle 2θ avec le même faisceau (figure 2-20b).

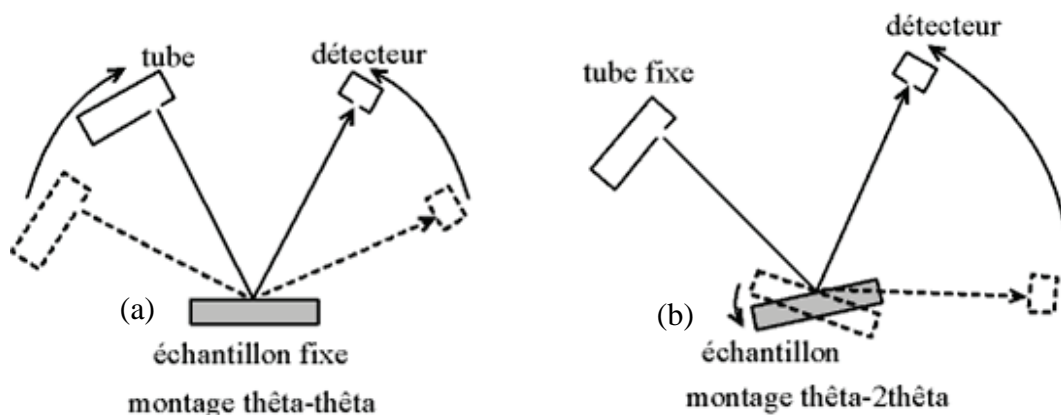


Figure 2-20: (a) Montage " θ - θ " et (b) montage " θ - 2θ " [13].

Le diffractomètre que nous avons utilisé dans notre étude est un diffractomètre Philips X'Pert respectant un montage Bragg-Brentano de type " θ - θ ". Le montage de Bragg-Brentano

présente l'avantage de collecter un maximum d'intensité au niveau du détecteur. En effet, le faisceau de rayons X sort divergent du tube et, de par la géométrie du système, converge sur le détecteur. Ce montage comprend deux moteurs permettant de positionner le détecteur et le tube à rayons X. Le dispositif, appelé goniomètre, règle les angles d'incidence et de diffraction. Pour atténuer les effets dus à l'état de surface de l'échantillon, celui-ci est placé sur un support rotatif dont on contrôle la vitesse angulaire. Le rayon incident est focalisé sur la radiation K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite. L'ensemble est piloté par un ordinateur qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. L'enregistrement est réalisé en mode continu avec un temps d'acquisition total de 1000 s.

2.4 La résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique, RPE, est une technique de caractérisation locale qui permet d'obtenir des informations sur la nature des espèces magnétiques présentes (nature, concentration, interactions avec les autres espèces). Le principe de la RPE est similaire à celui de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), à la différence près que ce ne sont pas les spins des noyaux atomiques qui sont excités, mais les spins des électrons. Cette technique spectroscopique sous champ magnétique présente une grande sensibilité et une grande spécificité de mesure. Elle est directement sensible aux espèces paramagnétiques, tels que les éléments de transition, les radicaux libres ou encore les défauts de structure. Le point commun de toutes ces espèces est la présence d'un ou plusieurs électrons non-appariés sur leur couche de valence : des électrons "célibataires". Un petit nombre de centres paramagnétiques suffisent (de l'ordre de $10^{12} \text{ spin.cm}^{-3}$ soit 10^6 fois moins que la RMN) pour fournir un signal observable.

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman, selon lequel lorsqu'un élément paramagnétique, c'est-à-dire renfermant des moments de spin \vec{S} permanents, est placé dans un champ magnétique continu \vec{H}_0 , le moment magnétique $\vec{\mu}_S$ de l'électron se trouve dans un état énergétique défini par la relation :

$$E = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{H} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 \quad (2.23)$$

où $\vec{\mu}_S$ est le moment magnétique de l'électron,

g est le facteur de Landé,

μ_B est le magnéton de Bohr tel que $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2mc}$,

e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron,

h est la constante de Planck ; $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \times 10^{-34} \text{ J.s}$,

\vec{S} est le moment de spin permanent,

et \vec{H}_0 est le champ magnétique continu.

Les niveaux d'énergie de l'élément considéré se séparent alors en $(2S + 1)$ états. Chacun de ces états est caractérisé par un nombre quantique m_S , avec $-S < m_S < +S$. Dans

le cas d'un électron "célibataire" ($S = 1/2$), l'interaction avec le champ magnétique \vec{H}_0 donne lieu à $2S + 1 = 2$ états. Considérant que le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$, le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous-niveaux :

$$E' = -\frac{1}{2}g \cdot \mu_B \cdot H_0 \text{ et } E'' = \frac{1}{2}g \cdot \mu_B \cdot H_0 \quad (2.24)$$

L'application du champ magnétique induit une levée de dégénérescence car les interactions diffèrent selon le spin électronique $1/2$ ou $-1/2$. La RPE repose sur la résonance entre ces niveaux énergétiques. Une fois les spins orientés dans un même champ magnétique induit par un électroaimant on applique par le biais d'une onde électromagnétique oscillante un second champ magnétique, \vec{H}_1 perpendiculaire au premier, d'amplitude beaucoup plus faible et de fréquence ν . Si un photon présente une énergie $h\nu$ qui correspond à la séparation énergétique entre les deux niveaux de spins, il y a absorption de l'énergie. Contrairement à la RMN qui fonctionne sur un mode impulsionnel (application ponctuelle de H_1 à champ magnétique extérieur constant), une variation continue de H_0 est appliquée. Pour une valeur particulière de \vec{H}_0 qui correspond à la levée de dégénérescence et qui fournit exactement l'énergie entre les deux niveaux, l'onde électromagnétique est absorbée par le phénomène de résonance.

On constate une modification des propriétés de résonance, lorsque le champ continu et la fréquence ν sont liés par la relation :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g \cdot \mu_B} \quad (2.25)$$

où g est le facteur de Landé,

μ_B est le magnéton de Bohr tel que $\mu_B = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$,

\vec{H}_0 est le champ magnétique continu,

h est la constante de Planck ; $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,

et ν est la fréquence du champ micro-onde.

Le matériau étudié doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire qu'il doit être paramagnétique, en d'autres termes avoir un ou plusieurs électrons "célibataires" dont les moments angulaires ne soient pas mutuellement compensés. La figure 2-21a montre la variation de l'absorbance A en fonction du champ magnétique H . La figure 2-21b représente la dérivée première de l'absorption par rapport au champ magnétique dA/dH .

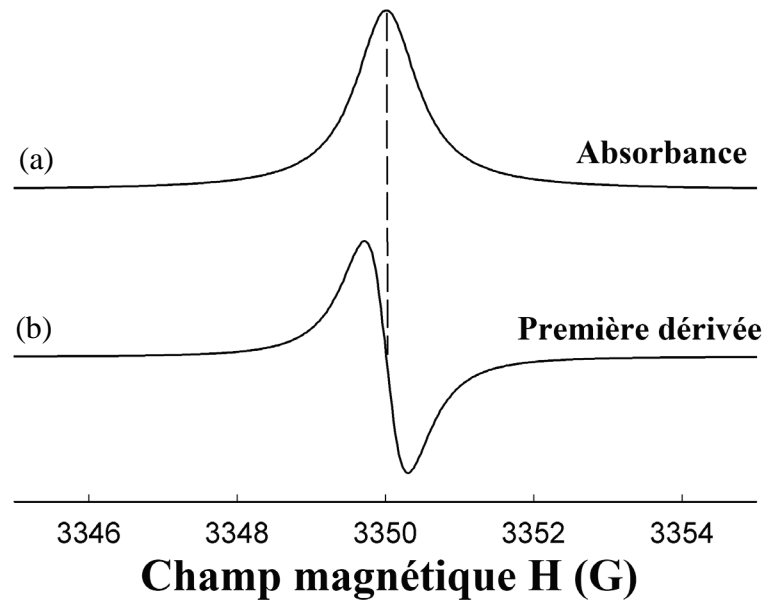


Figure 2-21: Spectres d'absorption (a) et dérivée première de l'absorption (spectre dit de dispersion) (b) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique externe [14].

Le signal est généralement enregistré sous forme de dérivée première. Ce résultat est obtenu par la variation du champ magnétique autour d'une valeur centrale. C'est le principe de la détection synchrone. Le champ magnétique est égal à :

$$H = H_0 + H_1 \cos(\omega t) \quad (2.26)$$

Le signal d'absorption dérivé s'obtient à partir de l'équation :

$$A = A(H_0) + \left(\frac{dA}{dH} \right)_0 \cos(\omega t) \quad (2.27)$$

Chaque signal est caractéristique des éléments magnétiques qui composent l'échantillon, ainsi que des interactions qui existent entre eux. On peut déduire de multiples informations des spectres RPE :

- le facteur de Landé g , que l'on appelle aussi facteur de décomposition spectroscopique, permet d'apprécier le degré de localisation des centres paramagnétiques (g est voisin de 2 dans le cas de radicaux libres et vaut 2,0023 pour l'électron libre),
- la forme gaussienne (figures 2-22a et c) ou lorentzienne (figures 2-22b et d) renseigne sur le type d'interaction entre spins [15],

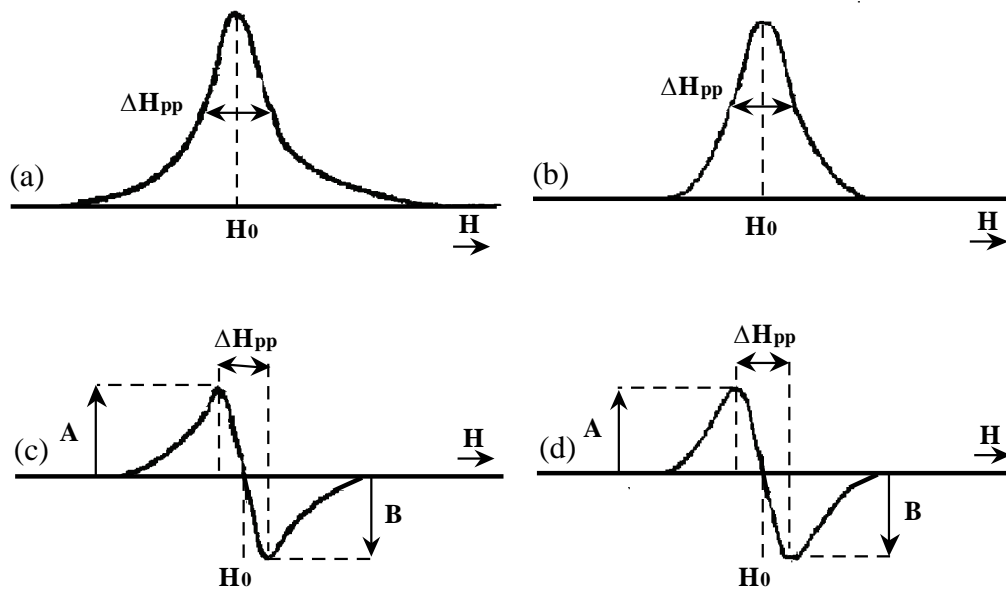


Figure 2-22: Forme gaussienne (a et c) et lorentzienne (b et d) des courbes d'absorption (a et b) et dérivée (c et d) en fonction du champ magnétique H [15].

- la symétrie du signal (rapport A/B , A et B étant les intensités du signal de part et d'autre de la ligne de base) peut être reliée à la conductivité de l'échantillon ; un écart significatif du rapport A/B peut être lié à la présence d'électrons de conduction, qui gênent la pénétration du champ magnétique dans l'ensemble du volume du grain étudié (effet Dyson),
- la surface des spectres est proportionnelle au nombre de spins présents dans l'échantillon. La détermination de la densité de spins se fait à partir des courbes d'absorption (intégrale du signal) par la mesure de l'aire sous la courbe et la comparaison avec un échantillon de référence,
- pour un spin donné, le nombre de contributions indique le nombre de sites ou le nombre d'interactions avec les noyaux magnétiques voisins, c'est le phénomène de couplage hyperfin,
- enfin, la largeur du spectre RPE (nommée ΔH_{pp}) fournit des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, et donc leur localisation.

Les principaux facteurs qui modulent cette largeur de raie sont :

- la largeur naturelle de raie sur laquelle on ne peut agir,
- les interactions spin-réseau,
- les interactions spin-spin : c'est le mécanisme le plus important d'élargissement du signal de résonance ; les spins voisins créent des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent aux champs extérieurs,

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- iv) les interactions d'échanges quand la concentration de spins est grande, ceux-ci sont alors proches les uns des autres et leurs orbitales atomiques se recouvrent,
- v) lorsque les électrons responsables du paramagnétisme sont portés par un noyau de nombre de spins nucléaires I différent de 0 ou à proximité de N noyaux de ce type, le signal RPE se scinde en $2I+1$ ou $2NI+1$ contributions ; on parle alors de structure hyperfine ou superhyperfine, respectivement. Suivant les valeurs de la constante de couplage hyperfin et de la largeur de chaque contribution, la structure hyperfine peut ne pas être résolue et entraîner alors un élargissement important du signal RPE.

La spectroscopie RPE permet d'effectuer des mesures quantitatives du nombre de spins. Il est alors nécessaire de calibrer le champ magnétique à l'aide d'un échantillon de référence. Ainsi, l'échantillon de Strong Pitch (SPitch) fourni par la société Bruker a été utilisé. Son spectre RPE conduit à une valeur du facteur de Landé g de $2,0028 \pm 0,0002$ et il possède une densité de spin de 3.10^{15} spins.cm⁻³. La valeur du nombre de spins de cet étalon est déterminée en fonction du volume de produit utilisé pour l'analyse. On déduit le nombre de spins de l'échantillon à partir de la formule suivante :

$$N = \frac{S}{S_0} \left(\frac{SW}{SW_0} \right)^2 \frac{G_0}{G} N_0 \quad (2.28)$$

où N et N_0 correspondent respectivement au nombre de spins de l'échantillon et du témoin,

S et S_0 désignent respectivement l'aire sous l'intégrale de l'échantillon et du témoin,

SW et SW_0 représentent la fenêtre de mesure de l'échantillon et du témoin, respectivement, enfin G et G_0 correspondent respectivement aux gains appliqués lors de l'enregistrement du spectre de l'échantillon et du témoin.

Les radicaux libres présentent également une réponse en RPE. Le DPPH, pour diphenylpicrylhydrazyl (figure 2-23), stable à long terme, peut aussi être utilisé comme échantillon de référence pour étalonner le spectromètre RPE. Ce matériau pulvérulent présente un facteur g de $2,0036 \pm 0,0002$ et une concentration de radicaux libres de 10^{17} centres paramagnétiques par milligramme.

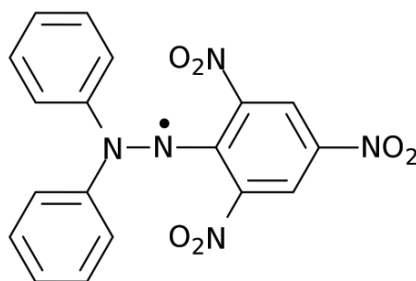


Figure 2-23: Formule développée de la molécule de DPPH.

Les spectres RPE de notre étude ont été enregistrés sur un spectromètre à Bande X Bruker AVANCE DSX fonctionnant à une fréquence de l'onde électromagnétique comprise

entre 9,6 et 9,8 GHz, donc dans le domaine des microondes. Les paramètres d'enregistrement (gain, puissance micro-ondes et modulation d'amplitude) seront rappelés dans chaque chapitre. Ils ont été optimisés pour éviter toute saturation et déformation du signal et ainsi permettre la comparaison des différents échantillons.

Les principaux porteurs de spins électroniques dans les matériaux carbonés et les composés organiques peuvent être de différentes natures :

- les électrons π délocalisés ou les électrons de conduction,
- les charges créées par l'intercalation de donneurs ou d'accepteurs électroniques dans l'espace de van der Waals, un transfert de charge se produit lors de ce processus,
- la présence de résidus du catalyseur employé lors de la synthèse, notamment pour les nanotubes de carbone,
- les liaisons pendantes ou défauts ponctuels engendrant un radical.

Ce dernier type est le plus souvent observé et conduit à un singulet car les noyaux de carbone ^{13}C de nombre de spins nucléaires I égal à $\frac{1}{2}$ ne sont présents qu'avec une abondance isotopique de 1,1%, insuffisante pour induire une structure hyperfine (les noyaux de ^{12}C possèdent un I égal à 0). Un traitement chimique ou thermique peut modifier considérablement la densité de spins électroniques et la largeur, en l'abaissant ou l'augmentant.

2.5 Méthode de caractérisation de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide

L'une des propriétés importantes d'un matériau, très influente sur la réactivité avec les espèces gazeuses, est sa porosité. Par définition, un pore est une cavité plus profonde que large, qui entraîne une augmentation de la surface de contact entre les molécules gazeuses et la matière.

Pour caractériser la porosité d'un matériau, il est nécessaire de définir plusieurs notions fondamentales :

- le volume spécifique est le volume de substance nécessaire à la saturation des pores ouverts d'un gramme de solide. Un pore ouvert est une cavité débouchant sur la surface du grain et donc plus facilement accessible. Ce volume poreux est appelé porosité ouverte et s'exprime en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$,
- la masse volumique ρ correspond à la masse du matériau par unité de volume et est déterminée par le rapport $\rho = m/V$ où m et V sont respectivement la masse et le volume du matériau. Il faut distinguer la masse volumique apparente de la masse volumique réelle. La masse volumique apparente correspond au rapport de la masse de matériau et du volume apparent de l'ensemble des grains :

$$\rho_{app} = m/V_{app} \quad (2.29)$$

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La masse volumique réelle fait intervenir le volume réel du matériau, c'est-à-dire l'ensemble du volume inter et intra-granulaire (porosité ouverte et fermée) :

$$\rho_{réel} = m/V_{réel} \quad (2.30)$$

- la surface spécifique correspond à la superficie réelle d'un matériau par unité de masse et s'exprime généralement en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Expérimentalement ce paramètre est déterminé à l'aide de la méthode de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET,
- la surface externe : il faut différencier la surface spécifique de la surface externe du matériau. Cette dernière est principalement due à la surface de contact direct entre le matériau et la substance d'étude. Elle est créée par des pores de plus grande taille que ceux responsables de la surface spécifique, comme décrit ci-dessous.

L'ensemble de ces données permet d'établir une cartographie du matériau. Lorsque l'on souhaite caractériser le degré de porosité, il est important de connaître la distribution de tailles des pores, c'est-à-dire leur répartition en fonction de leur largeur. Un classement établi par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) donne la répartition suivante :

- les pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm sont appelés macropores,
- les pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm sont qualifiés de mésopores,
- les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm sont appelés micropores.

La figure 2-24 schématise les 3 tailles de pores de la classification IUPAC.

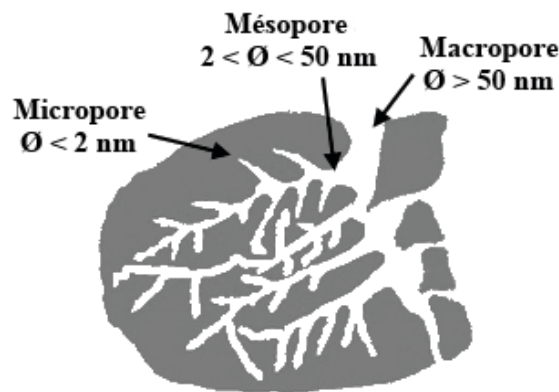


Figure 2-24: Représentation schématique d'un grain poreux et des 3 tailles de pores.

Les macro et mésoporosités sont responsables de la surface externe du matériau. La surface spécifique caractérise la surface développée par l'ensemble des pores (macro-, méso- et micropores).

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Lorsque des molécules gazeuses entrent en interaction avec un matériau poreux, il existe trois phénomènes d'interaction possible :

- l'absorption est un processus par lequel une substance s'incorpore dans le volume d'un matériau (figure 2-25),

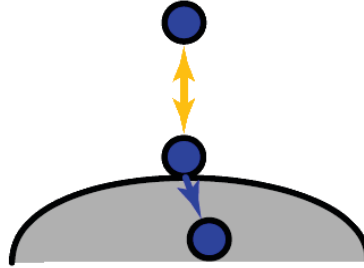


Figure 2-25: Représentation schématique du phénomène d'absorption [16].

- l'adsorption chimique correspond à l'interaction entre une substance et la surface d'un matériau par l'intermédiaire de liaisons chimiques. On parle de chimisorption qui implique un échange électronique pour former la liaison. Ce type d'interaction entraîne des modifications irréversibles du matériau adsorbant (figure 2-26),

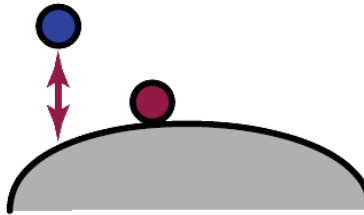


Figure 2-26: Représentation schématique du phénomène d'adsorption chimique ou chimisorption [16].

- l'adsorption physique met en jeu des interactions faibles de type van der Waals entre la surface d'un matériau (adsorbant) et la substance adsorbée (adsorbable). On parle alors de physisorption. Cette réaction est en général réversible et implique des énergies plus faibles que la chimisorption (figure 2-27).

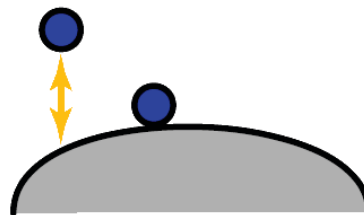
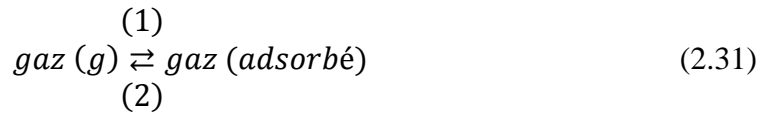


Figure 2-27: Représentation schématique du phénomène d'adsorption physique ou physisorption [16].

La physisorption peut être multicouche, chaque couche d'adsorbable sur l'adsorbant constituant une nouvelle surface. La chimisorption est, quant à elle, exclusivement monocouche.

La physisorption est un phénomène exothermique dans le sens (1) de l'équilibre



Elle peut être définie comme l'augmentation de la concentration de l'adsorbable à la surface du solide.

Le volume poreux, la taille des pores ainsi que la surface spécifique peuvent être déterminés par manométrie d'adsorption-désorption de diazote à 77 K. Cette technique est basée sur l'interaction entre le matériau et un gaz inerte, dans notre cas N_2 , dans une enceinte maintenue à 77 K et placée initialement sous vide secondaire. La quantité de gaz injecté nécessaire pour appliquer des pressions relatives p/p_0 croissantes puis décroissantes dans l'enceinte est mesurée, p_0 étant la pression de vapeur saturante de N_2 à 77 K. Les molécules gazeuses peuvent soit être adsorbées soit contribuer à l'augmentation (diminution) de la pression relative. Les courbes obtenues, appelées isothermes d'adsorption-désorption, caractérisent donc le volume de gaz adsorbé et, par modélisation, la porosité du matériau.

Une isotherme d'adsorption présente quatre zones caractéristiques (figure 2-28) :

- zone A : adsorption localisée dans les micropores,
- zone B : adsorption sous forme de monocouche,
- zone C : formation de multicouches d'adsorption
- zone D : condensation capillaire.

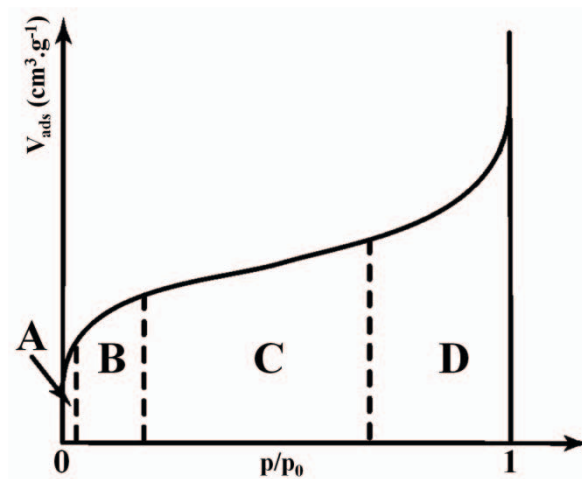


Figure 2-28: Les différentes régions d'une isotherme d'adsorption [16].

La forme de l'isotherme renseigne ainsi de façon directe sur le type de porosité du matériau. Sing et al. [17] a proposé une classification des isothermes d'adsorption-désorption en six catégories (figure 2-29). Cette classification a été retenue comme référence par l'IUPAC.

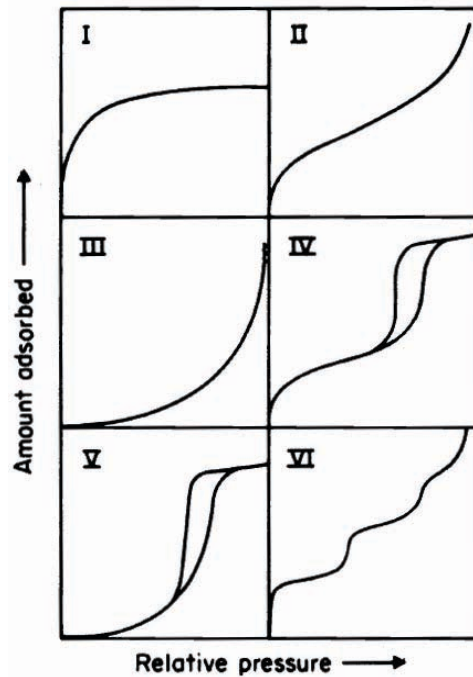


Figure 2-29: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption-désorption.

La classification s'effectue de la façon suivante :

- type I : isotherme caractéristique d'un comportement microporeux, symbolisé par la présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation, c'est-à-dire une pression relative $p/p_0 = 1$,
- type II : isotherme correspondant à un comportement non poreux ou macroporeux. L'augmentation progressive du volume de gaz adsorbé avec p/p_0 est le signe d'une adsorption multicouche,
- type III : ce type d'isotherme correspond à des solides non poreux ou macroporeux où les interactions gaz/solides sont plus faibles que les interactions gaz/gaz,
- type IV : la présence d'une hystérèse entre les isothermes d'adsorption et de désorption est caractéristique d'un matériau mésoporeux avec condensation capillaire. Dans ce cas, il y a remplissage des mésopores et condensation capillaire dans les pores. Il existe plusieurs types d'hystérésis que nous aborderons dans la suite du document,
- type V : cette isotherme correspond à une faible interaction gaz/matériau dans le cas d'un matériau de type IV,
- type VI : isotherme caractéristique de plusieurs surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches de gaz se forment successivement.

Les types IV et V sont caractéristiques des matériaux mésoporeux présentant une condensation capillaire pour une pression relative $p/p_0 \approx 1$. La principale caractéristique de ce type d'isothermes est une hystérèse qui apparaît entre les mesures prises lors de

l'adsorption et de la désorption des molécules gazeuses. Les phénomènes d'adsorption et de désorption se font généralement hors équilibre, lorsque le système est dans un état métastable. La forme de l'hystérèse est directement liée à la forme des pores ou à leurs interconnexions. L'IUPAC propose une classification, reprise des travaux de Sing et al (figure 2-30) [17] :

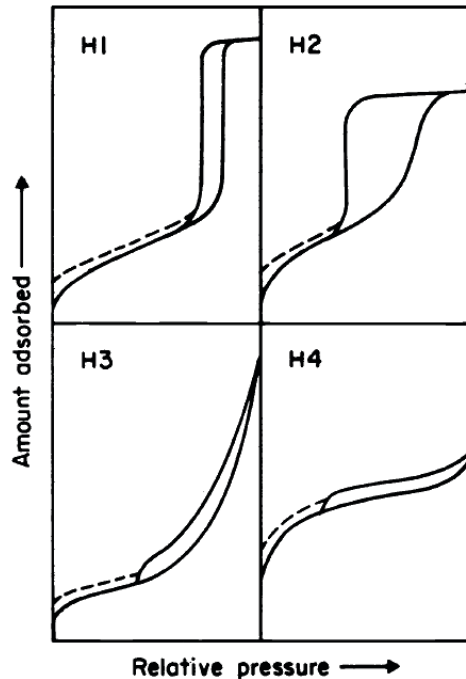


Figure 2-30: Classification des hystérèses d'adsorption/désorption.

- le type H1 est caractérisé par un quasi-parallélisme entre les branches d'adsorption et de désorption. Ce type d'hystérèse correspond à des pores de type cylindrique,
- le type H2 se caractérise par une grande hystérèse due à un retard dans l'étape de désorption. Ceci peut s'expliquer par la présence de pores en forme de "bouteille", ou par la présence d'interconnexions entre des pores de formes différentes. Dans ce cas, la désorption est alors retardée jusqu'à ce que l'évaporation puisse se produire dans l'entrée étroite du pore ou aux interconnexions,
- les types H3 et H4 se déduisent par l'absence de palier en fin d'adsorption ; ceci s'explique par une structure poreuse flexible qui évolue au moment de la condensation capillaire. C'est le cas pour un matériau sous forme d'agrégats, de plaquettes ou de feuillets (type H3) et pour les matériaux en feuillets présentant une forte microporosité.

Au delà de l'aspect qualitatif, l'étude des isothermes d'adsorption permet d'obtenir des informations sur la surface spécifique du matériau. Plusieurs théories permettent de calculer la valeur de la superficie réelle développée par la porosité du matériau.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

On peut citer la théorie de Langmuir qui s'appuie sur l'hypothèse que la surface du solide est énergétiquement uniforme et que son recouvrement se fait par l'intermédiaire d'une monocouche sans interaction entre les molécules de gaz :

$$\frac{p/p_0}{N} = \frac{p/p_0}{N} + \frac{1}{KN_m} \quad (2.32)$$

avec p/p_0 la pression relative,

N le nombre de moles adsorbées par unité de masse d'échantillon,

N_m le nombre de moles dans une monocouche par unité de masse d'échantillon,

et K une constante caractéristique du comportement d'adsorption.

Cette méthode est particulièrement efficace lors de l'étude des isothermes de type I. Dans les autres cas, la méthode BET est couramment utilisée. Cette méthode porte le nom de ses trois auteurs Brunauer, Emmett et Teller qui ont étendu la théorie de Langmuir à une adsorption multicouche :

$$\frac{p/p_0}{N \times (1-p/p_0)} = \frac{1}{CN_m} + \frac{C-1}{CN_m} (p/p_0) \quad (2.33)$$

avec p/p_0 la pression relative,

N le nombre de moles adsorbées par unité de masse d'échantillon,

N_m le nombre de moles dans une monocouche par unité de masse d'échantillon,

C une caractéristique du comportement d'adsorption tel que $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$,

où E_1 est l'énergie d'adsorption correspondant à une monocouche,

E_L l'énergie de liquéfaction,

R la constante des gaz parfaits avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

et T la température en Kelvin.

A partir des données expérimentales, la droite $\frac{p/p_0}{N \times (1-p/p_0)} = f(p/p_0)$ est tracée, sa pente correspond à $\frac{1}{CN_m}$ et son ordonnée à l'origine à $\frac{C-1}{CN_m}$.

La surface spécifique a se déduit de l'équation :

$$a = \frac{N_m}{m_s} \times N_A \times \sigma_n \quad (2.34)$$

où N_m est le nombre de moles dans une monocouche par unité de masse d'échantillon,

m_s est la masse de l'échantillon,

N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

et σ_n est la superficie projetée d'une molécule de N_2 , que nous prendrons égale à $0,162 \text{ nm}^2$.

La formule précédente est fréquemment utilisée sous la forme :

$$a [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}] = 0,097 \left(\frac{N_m}{m_s} \right) [\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (2.35)$$

Aux basses pressions, la formule BET équivaut à la théorie de Langmuir. Cette dernière formule peut donc être considérée comme un cas limite de la formulation de BET. La difficulté de la méthode tient de la définition du domaine de pressions relatives pour obtenir une parfaite linéarité. On utilise communément un domaine compris entre $p/p_0 = 0,05$ et $p/p_0 = 0,3$. La validité de la surface spécifique obtenue doit être vérifiée a posteriori par des tests simples. La méthode la plus élémentaire est de s'assurer que l'ensemble des points utilisés pour effectuer le calcul forme une droite dans ce domaine de pressions relatives. Dans cette optique, on remarque que le terme $\frac{N_m}{m_s}(1 - p/p_0)$ augmente en même temps que p/p_0 et que la valeur correspondante au dernier point du domaine de pression relative commence à décroître malgré l'augmentation de p/p_0 . Enfin, on peut utiliser l'équation BET pour calculer la valeur de pression relative à laquelle la couche monomoléculaire doit théoriquement se former, $\left(\frac{p}{p_0}\right)_1$. En effet, lorsque $\frac{N_m}{m_s} = \frac{N_m^1}{m_s}$, où N_m^1 correspond à la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire, s'établit la relation :

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_1 = \frac{1}{1+\sqrt{C}} \quad (2.36)$$

La valeur ainsi calculée doit coïncider avec l'abscisse du point, lue sur l'isotherme d'adsorption, pour lequel $\frac{N_m}{m_s} = \frac{N_m^1}{m_s}$.

De par la nature de nos filtres chimiques, non-poreux ou présentant un mélange micro/mésopores, les autres méthodes et théories (t-plot, α_s , BJH : Barrett, Joyner et Halenda ou encore la théorie DFT : Density Functional Theory) n'ont pas été appliquées aux isothermes mesurées. Hormis, les mesures BET nos analyses sont restées qualitatives. Pour réaliser nos études, nous avons utilisé un sorptomètre automatisé Micromeritics ASAP 2020.

A ce stade, il est important de préciser un point fondamental. Contrairement à des mesures proches de l'équilibre thermodynamique, comme celles obtenues en adsorption de N_2 à 77K, nos mesures d'exposition aux gaz sont réalisées dans des conditions dynamiques. En effet, les isothermes de physisorption de N_2 sont établies après stabilisation de la pression relative p/p_0 pour une dose de diazote ajoutée et/ou par ajouts successifs pour atteindre le p/p_0 ciblé. L'ensemble de la surface sera concerné par la totalité du gaz à l'équilibre, permettant sa quantification. Dans un flux dynamique de gaz, les notions de cinétique réactionnelle avec les différents sites de surface doivent être considérées, de même que la surface apparente vue par les gaz. Par un flux trop important dans un matériau peu dense, une partie des gaz ne sera pas en contact avec la surface du filtre. Dans ce mode dynamique, volontairement choisi pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation du microcapteur, des régimes transitoires peuvent apparaître si différents sites réactionnels sont impliqués, plus ou moins rapidement activés. De la même façon, la chimi- et physisorption impliquent des énergies d'activation différentes et peuvent être affectées différemment en mode dynamique. Nos mesures sont d'ordre cinétique plutôt que dynamique.

2.6 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'investigation fréquemment utilisée dans l'étude de la morphologie des matériaux. Elle permet de fournir rapidement des informations sur la structure et la composition chimique d'un objet solide. Cet outil est essentiellement une technique d'observation, comme c'est le cas de la microscopie optique. Alors que pour cette dernière l'information est transmise par un faisceau de photons, dans le cas du MEB, l'information est véhiculée par un faisceau d'électrons focalisé sur la cible.

La microscopie classique, ou microscopie optique, ne permet de sonder la matière qu'avec une résolution maximum de 0,2 μm . Cette limite s'explique par le fait que la longueur d'onde du faisceau incident, onde dans le domaine du visible, ne peut être inférieure à 400 nm. Pour obtenir des informations avec une résolution inférieure, il est donc nécessaire de modifier la source du faisceau incident. Pour atteindre des détails de l'ordre du nanomètre, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement dont la longueur d'onde est inférieure au nanomètre.

Le choix des électrons pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde est déterminé par plusieurs critères :

- la faible masse des électrons leur permet d'être accélérés et focalisés de manière aisée au moyen de champ électrique et/ou magnétique,
- une source d'électrons est facile à mettre en œuvre,
- l'interaction des électrons avec la matière entraîne beaucoup moins de conséquences que pour des particules plus lourdes.

L'utilisation d'un faisceau électronique permet ainsi d'atteindre une résolution qui se situe entre 0,4 et 20 nm, soit un grossissement 500 fois plus important que le meilleur microscope optique. Le principe de la microscopie électronique à balayage est de parcourir la surface d'un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons. Sous l'impact du faisceau électronique, la matière interagit avec émission de plusieurs types de particules :

- les électrons secondaires qui possèdent une faible énergie (inférieure à 50 eV), proviennent de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Ils sont arrachés à la surface par ionisation. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Les électrons secondaires fournissent ainsi des renseignements sur la topographie de l'échantillon,
- des électrons rétrodiffusés dont l'énergie cinétique est élevée (supérieure à 50 eV). Après pénétration des électrons du faisceau dans le matériau ils en ressortent avec une énergie affaiblie. Leur forte énergie initiale leur permet d'atteindre une profondeur de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. En fonction du détecteur utilisé, on peut obtenir soit

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

des informations sur la topographie de l'échantillon, soit sur sa composition chimique. Dans ce dernier cas, l'image est dite "en contraste de numéro atomique",

- des électrons Auger qui sont issus des premières couches atomiques de surface, leur énergie est faible. Ce type d'électrons est caractéristique des éléments émetteurs et du type de liaisons chimiques,
- une émission de rayons X lorsque l'énergie du faisceau électronique incident est suffisamment importante pour ioniser les atomes et produire ce rayonnement X. Des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon sont ainsi obtenues au point d'impact mais aussi à une profondeur de plusieurs microns,
- et enfin de la cathodoluminescence, si le matériau est isolant ou semi-conducteur, le bombardement par le faisceau électronique entraîne l'émission de photons de grande longueur d'onde (dans les domaines ultra-violet et visible). L'étude du spectre obtenu renseigne sur la composition chimique de l'échantillon au point d'impact.

La figure 2-31 schématise l'ensemble des interactions décrites précédemment au point d'impact du faisceau électronique.

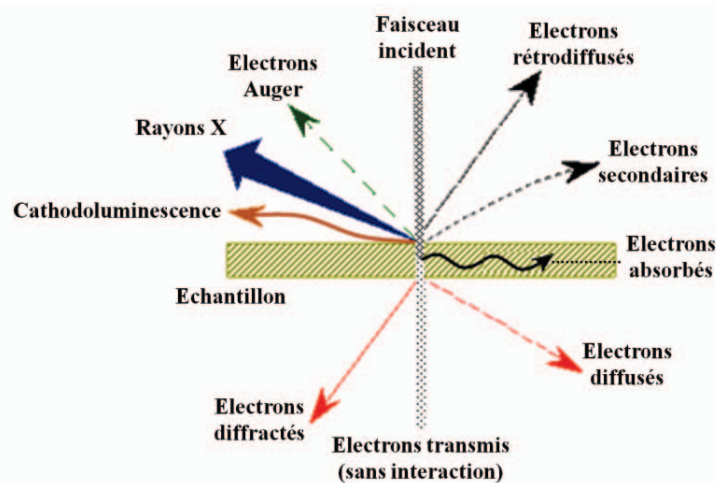


Figure 2-31: Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon.

Le faisceau d'électrons incident nécessaire à l'obtention d'une image est produit par le canon à électrons. Les principaux canons à électrons sont réalisés à partir de filament de tungstène ou d'une pointe en hexaborure de lanthane (LaBr_6). Par chauffage sous vide, les électrons de conduction sont arrachés puis attirés par une anode et accélérés à l'aide d'une tension d'accélération modulable pour enfin venir percuter la surface de l'échantillon. Sur son trajet, le faisceau traverse des lentilles électromagnétiques et des bobines déflectrices qui permettent de le focaliser. Au contact de la surface de l'échantillon, il le balaye suivant 2 axes perpendiculaires.

Pour obtenir une image exploitable, l'échantillon doit être idéalement conducteur. Cependant l'étude d'autres types de matériaux n'est pas exclue, comme des espèces biologiques ou des matériaux isolants. Dans ce cas, il est possible que des électrons s'accumulent sur la surface lors de l'observation et qu'ils ne soient pas évacués efficacement. Ce phénomène, appelé "charge", provoque une surbrillance qui perturbe l'observation. Il peut

alors être nécessaire de déposer sur l'échantillon une fine couche d'or par évaporation thermique. Il est également possible d'influer sur les conditions d'analyse en travaillant avec un vide partiel, allant de quelques Pa à quelques milliers de Pa et avec une intensité de faisceau moins importante. Les électrons accumulés sur l'échantillon sont alors neutralisés par les charges positives du gaz (N_2 principalement) engendrés par le faisceau incident. L'observation est alors effectuée par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée, contrairement au détecteur d'électrons secondaires.

Dans notre étude, les images présentées ont été obtenues grâce à deux MEB : JEOL JSM-820, de l'école Polytech' de Clermont-Ferrand et Zeiss Supra 55 VP accessible au Centre d'Appui et de Stimulation de l'Industrie par les Moyens de l'Innovation et de la Recherche (CASIMIR) à Aubière (63).

2.7 La spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Une propriété également très importante lorsque l'on considère les interactions entre gaz et matériau est la chimie de surface. La surface est en effet la première zone de contact entre ces deux espèces, il est donc primordial d'en connaître la composition chimique. L'une des techniques permettant d'obtenir des informations sur la composition chimique d'une surface est la spectroscopie de photoélectrons X, dite spectroscopie XPS ou ESCA (pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Le principe de la spectroscopie XPS est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon grâce à l'excitation d'un faisceau de photons X. Lorsque qu'un matériau est irradié par un rayonnement X, et si l'énergie de ce rayonnement est suffisante, une partie des électrons du matériau est émise et le bilan énergétique peut s'écrire :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi_v \quad (2.37)$$

avec $h\nu$ l'énergie des photons incidents

E_l l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau

E_c l'énergie cinétique de l'électron émis

et Φ_v le travail de sortie.

La figure 2-32 représente un schéma des différentes énergies utilisées en spectroscopie XPS [18].

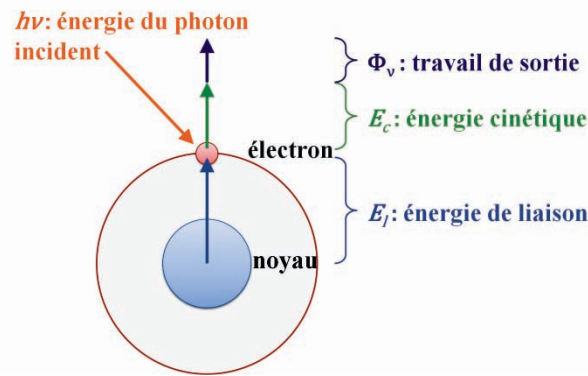


Figure 2-32: Schéma du bilan énergétique de la spectroscopie XPS [18].

Le travail de sortie correspond à l'énergie nécessaire à un électron pour quitter le matériau. Si l'énergie $h\nu$ du rayonnement X est supérieure au travail de sortie Φ_v , alors l'énergie cinétique de l'électron émis sera :

$$E_c = h\nu - E_l \quad (2.38)$$

Cette énergie cinétique E_c , dont l'unité est l'électron-volt eV, est mesurée par la spectroscopie XPS. $h\nu$ étant connue, il est donc possible d'accéder à la valeur de l'énergie de liaison E_l .

En fonction de l'environnement des atomes (types de liaisons et nature de l'élément), des variations dans la valeur de l'énergie de liaison peuvent être observées. En analysant chacune de ces variations, appelées déplacements chimiques, il est possible d'isoler les différents types de liaisons de chaque élément. Chaque spectre est ainsi caractéristique d'un élément donné dans un environnement précis. Ainsi, pour obtenir la composition chimique d'une surface, il est nécessaire de décomposer le spectre obtenu. Prenons l'exemple d'un spectre correspondant à un matériau carboné oxydé, tel que celui représenté figure 2-33. Ce spectre général montre deux pics représentant les électrons provenant des orbitales proches des noyaux atomiques : les pics de cœur C_{1s} et O_{1s} . L'énergie de ces pics permet, à partir de tables, d'identifier la nature des atomes d'où proviennent ces électrons.

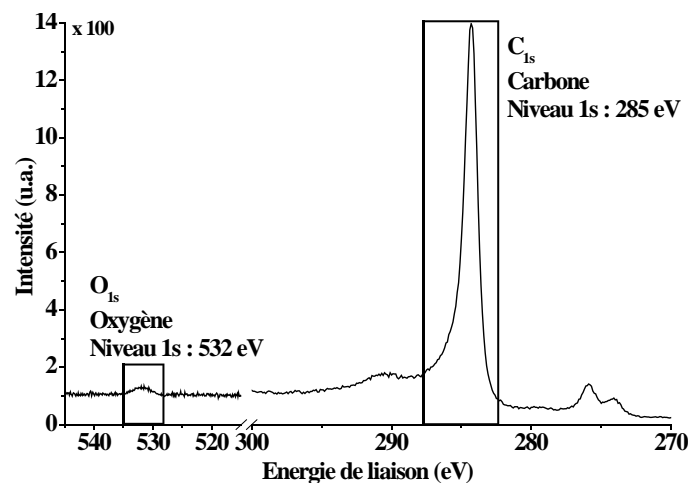


Figure 2-33: Spectre XPS général d'un échantillon de carbone présentant un faible taux d'oxygène.

A partir de ce type de spectre, il est possible de réaliser une étude qualitative des types de liaisons et enfin une étude quantitative de la proportion de chaque environnement. Chaque pic obtenu résulte de l'association des différentes contributions chimiques. Dans notre exemple, les liaisons chimiques entre les atomes de carbone et d'oxygène font apparaître différentes contributions sur les raies respectives. La figure 2-34 montre la décomposition des orbitales C_{1s} et O_{1s} [18].

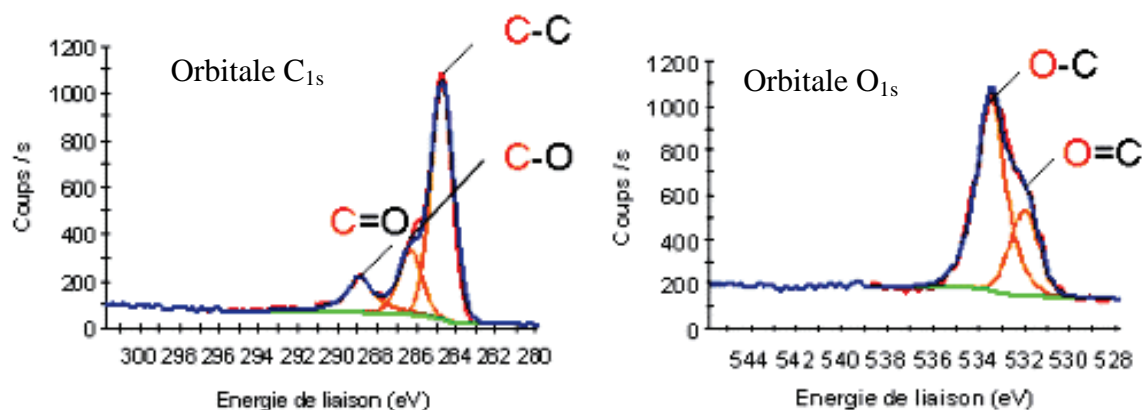


Figure 2-34: Déconvolutions des contributions pour les orbitales C_{1s} et O_{1s} dans le cas d'une liaison C-O [18].

On note que chaque liaison composée de deux éléments chimiques différents implique des contributions dans les décompositions des deux orbitales correspondantes (C_{1s} et O_{1s}).

Cette technique d'analyse non destructive permet de détecter tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Elle s'applique aux matériaux aussi bien conducteurs qu'isolants et présente une limite de détection de l'ordre de 0,2 % atomique. D'une façon générale, les informations obtenues sont représentatives des premières couches atomiques, soit une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au laboratoire, en collaboration avec l'équipe surfaces et interfaces. Les résultats ont été obtenus dans une enceinte ultravide équipée d'une source de rayons X (anode double Al/Mg) et d'un analyseur d'électrons hémisphérique OMICRON EA125. La source X utilisée est la raie $K\alpha$ du magnésium (1253,6 eV) avec un angle d'incidence de 50°.

2.8 La spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil : NEXAFS

La spectroscopie NEXAFS, Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure, est une technique d'analyse par mesure d'absorption des rayons X issus du rayonnement synchrotron. Elle permet d'obtenir des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné. Contrairement à une méthode telle que la diffraction de rayons X qui nécessite une structure régulière du matériau, la spectroscopie NEXAFS est applicable dans tous types de milieux : solide, liquide, gaz et interface. Elle est également appelée XANES pour X-Ray Absorption Near Edge Structure. Le terme NEXAFS caractérise les spectres d'absorption des rayons X de basses énergies et le terme XANES est utilisé pour l'adsorption des rayons X d'énergies plus élevées.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Parmi les techniques de caractérisation issues d'un rayonnement synchrotron la plus employée est la technique EXAFS, Extended X-Ray Absorption Fine Structure. Elle utilise un rayonnement qui déploie une énergie relativement élevée ($> 100 \text{ keV}$). Le NEXAFS, quant à lui, se rapporte à l'adsorption du rayonnement X proche de la limite minimum d'énergie. C'est dans cette région que l'on trouve de multiples informations sur les éléments chimiques présents ainsi que les liaisons existantes au sein de l'échantillon.

Expérimentalement, la spectroscopie NEXAFS fonctionne à l'opposé de la spectrométrie de photoélectrons X, XPS. Dans ce dernier cas, l'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques et les photoélectrons résultant de l'ionisation des atomes sont enregistrés. Dans le cas du NEXAFS, les différentes énergies du rayonnement X sont balayées et l'intensité absorbée par l'échantillon est mesurée.

Comme pour la spectroscopie FTIR, l'acquisition de spectres NEXAFS peut être réalisée selon deux modes :

- par transmission directe (figure 2-35). Pour utiliser cette configuration, l'échantillon doit être suffisamment fin,

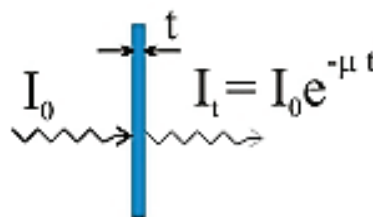


Figure 2-35: Schéma de la spectroscopie NEXAFS par transmission [19].

- par la technique du rendement électronique également appelée "total electron yield", TEY. L'échantillon absorbe l'énergie du rayonnement X par excitation des électrons de cœur, créant une lacune électronique. Cette lacune est comblée par désexcitation Auger, que l'on peut quantifier par mesure AEY (Auger electron yield). La mesure TEY caractérise des électrons secondaires issus de l'émission d'électrons Auger (figure 2-36). La profondeur d'analyse est inférieure à 1 nm pour la technique AEY, alors que la technique TEY permet de sonder plusieurs nanomètres.

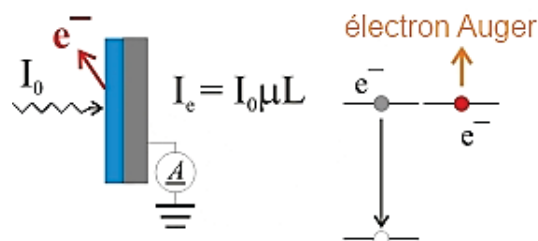


Figure 2-36: Schéma de la spectroscopie NEXAFS par Total Electron Yield, TEY [19].

La spectroscopie NEXAFS permet d'obtenir des informations distinctes pour chaque élément chimique. En effet, l'absorption du rayonnement X se fait à des énergies différentes en fonction de la nature du composé, comme le montre la figure 2-37 sur un polymère, un

polyimide. Ceci permet à la fois une grande sensibilité et une grande sélectivité de caractérisation.

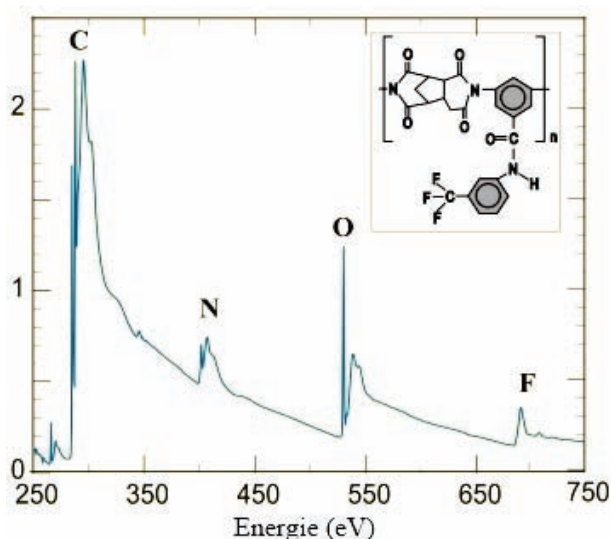


Figure 2-37: Spectre NEXAFS d'un polymère de polyimide [19].

Cette technique fournit également des informations sur le type de liaisons entre les différents éléments qui constituent l'échantillon. Le spectre de la figure 2-37 montre une structure fine pour chaque bande d'absorption. Elle correspond à une excitation des électrons de liaisons dans une orbitale moléculaire inoccupée. Ainsi, un spectre NEXAFS peut être considéré comme une empreinte spectrale d'un composé, permettant de distinguer les différentes liaisons chimiques et les interactions intramoléculaires.

Dans la suite de notre étude, les spectres NEXAFS obtenus par la méthode TEY, caractériseront l'élément C au seuil 1s. Ils ont été réalisés à partir d'un rayonnement synchrotron monochromatique du Russian-German-Beamline (RGLB) BEESY II [20]. L'échantillon a été préparé sous air, puis a été placé sous ultravide à 2.10^{-10} mbar.

Grace aux moyens de caractérisations complémentaires présentés tout au long de ce chapitre, les différents filtres chimiques potentiels ont été finement analysés, avant et après exposition aux gaz. La combinaison des techniques permet d'avoir une idée précise de la structure, de la morphologie et de la texture mais aussi de la nature des fonctions de surface, tous ces paramètres influant sur les interactions gaz/solide.

Références

1. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02, *Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air : particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre*. (2005).
2. P.M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*. Physical Review, 34 (1929), 57.
3. http://benhur.teluq.quebec.ca/~mcouture/Fodar99/theorie/mod_2_theo.htm.
4. M. Dalibart, L. Servant, *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, Référence P2845 (2000).
5. M. Delhayé, J. Barbillat, F. Fillaux, P. Dhamelincourt, D. Bougeard, G. Buntinx, *Spectrométrie Raman*. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, Référence P2865 (1999).
6. <http://lcpe.cnrs-nancy.fr/GRAUS/raman/principeraman.htm>.
7. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362 (2004), 2477-2512.
8. S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, et al., *Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp²:sp³ composition*. Diamond and Related Materials, 5 (1996), 433-438.
9. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports, 409 (2005), 47-99.
10. J.A. Jaszczak, *Raman spectra of natural graphite crystals from Tanzania cleaved versus natural surfaces*. Michigan Technological University, (2009).
11. S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, *Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, 298 (2002), 2361-2366.
12. N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, Référence P1080 (1996).
13. <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html>.
14. http://en.wikipedia.org/wiki/File:EPR_lines.png.
15. W. Zhang, *Nouvelles stratégies de synthèse des nanocarbones fluorés*. 2009. Thèse, Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand. p. 279.
16. http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2_Contentu_02-02.html.
17. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & App. Chem., 57 (1985), 603-619.
18. R. Benoit, *Spectroscopie d'électrons - XPS*. Vide, 308 (2003).
19. <http://ssrl.slac.stanford.edu/nexafs.html>.
20. S. Molodtsov, S. Fedoseenko, D. Vyalikh, I. Iossifov, R. Follath, S. Gorovikov, et al., *High-resolution Russian-German beamline at BESSY*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 94 (2009), 501-505.

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

Sommaire Chapitre 3 : Les Matériaux Organiques

I. Caractéristiques physico-chimiques de l'indigo-----	96
1.1 L'indigo, un colorant naturel-----	96
1.2 Synthèses de la molécule d'indigo -----	98
1.3 Caractérisations des poudres d'indigo -----	100
II. Caractérisations des interactions gaz/indigo pulvérulent par exposition aux gaz cibles-----	109
2.1 Exposition au dioxyde d'azote-----	109
2.2 Exposition à l'ozone-----	116
2.3 Mécanismes de filtration de l'ozone-----	119
III. Amélioration des potentialités des filtres chimiques à base de matériau organique-----	124
3.1 Synthèse et caractérisation des matériaux composites-----	125
3.1.1 Propriétés structurales des matrices nanocarbonées -----	125
3.1.2 Etude préliminaire : mélange direct par dispersion en milieu liquide -----	125
3.1.3 Exposition du mélange indigo Ac/MWCNTs Cnano aux gaz oxydants -----	127
3.1.4 Méthodologie d'imprégnation -----	130
3.1.5 Caractérisation des matériaux composites-----	135
3.2 Expositions des matériaux hybrides aux gaz cibles-----	137
IV. Caractérisations et potentialités des couches minces d'indigo -----	138
4.1 Composition et morphologie -----	139
4.2 Caractérisations électriques -----	141
4.3 Caractérisation physico-chimique des couches minces ozonées -----	142
V. Bilan -----	145
Références-----	147

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

La première étude impliquant l'indigo, molécule organique de formule $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (figure 3-1), et la molécule d'ozone, date de 1852. Christian Friedrich Schönbein, professeur allemand à qui l'on doit la découverte de la molécule d'ozone, fut le premier à rapporter la décoloration d'une solution d'indigo soumise à l'ozone [1]. Il obtenait l'ozone à partir de phosphore blanc, une forme allotropique du phosphore de formule P_4 , qu'il exposait à l'humidité de l'air. Les travaux de Schönbein étaient concurrencés par ceux d'Auguste Houzeau qui mit au point une méthode de titration acido-basique reposant sur la réaction entre l'ozone et l'iodure de potassium [2]. Cette réaction entraîne la formation de KOH (la potasse) et I_2 (le diiode), comme repris dans l'équation 3.1 :



A l'époque, aucune de ces deux méthodes n'a été retenue. Dans les deux cas, la stœchiométrie de réaction n'était pas connue. De plus, le titrage n'est en réalité pas sélectif puisque le réactif réagit avec de nombreuses espèces oxydantes présentes dans la solution.

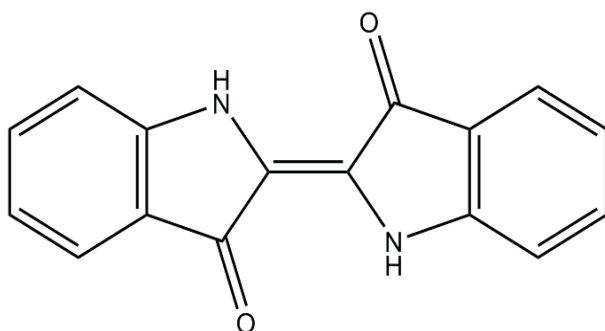


Figure 3-1: Représentation de la molécule d'indigo.

Cent trente ans plus tard, en 1981, H. Bader, du Swiss Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control, adapta le principe découvert par Schönbein à la détection de l'ozone contenu dans l'eau potable [3,4]. La nouvelle méthode qu'il décrit, intitulée "méthode de l'indigo", est basée sur la réaction sélective de l'ozone avec ce colorant organique. Il attribue déjà cette réaction à l'ozonolyse de la double liaison $C=C$ centrale de la molécule.

Une étude plus récente, publiée par Alexy et al., utilise un dérivé d'indigo par inclusion dans une matrice polymère [5]. Les dérivés de l'indigo (figure 3-2) présentent des caractéristiques similaires à l'indigo, notamment concernant sa réactivité à l'ozone.



Figure 3-2: Représentation de la structure des dérivés de l'indigo où R sont des groupes alkyl et R' des groupes azotés.

La matrice est un copolymère de polydiméthylsiloxane et de polycarbonate (figure 3-3).

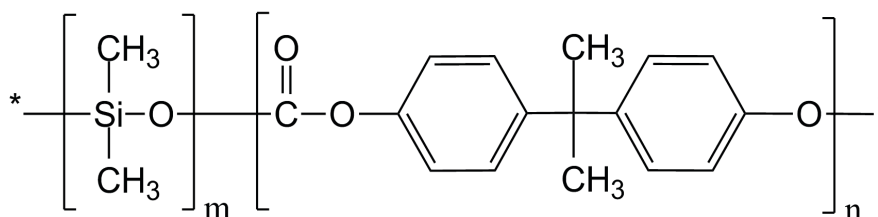


Figure 3-3: Représentation de la structure du copolymère de polydiméthylsiloxane et de polycarbonate.

La combinaison de cette matrice perméable et d'un réactif tel que l'indigo permet la conception d'un dispositif capteur optique dont le principe de détection est basé sur la réactivité chimique de l'ozone et de l'indigo. La structure capteur est obtenue par spin-coating et présente une épaisseur de 580 ± 80 nm. Le principe de détection est une mesure de l'absorbance d'un rayonnement UV-visible par le dispositif durant l'exposition aux molécules d'ozone. Les résultats présentés par l'auteur mettent en avant la sélectivité du dispositif, puisqu'il n'observe une réponse aux oxydes d'azote qu'à partir d'une concentration égale à 250 ppm, soit 2500 fois plus que la concentration moyenne d'ozone étudiée. En ce qui concerne la sensibilité, les données expérimentales rapportent une limite de détection de 30 ppb avec une précision de 8%.

Dans la suite de ce chapitre nous nous appliquerons dans un premier temps à caractériser l'indigo du point de vue physico-chimique. Nous déterminerons également le comportement de la poudre d'indigo vis-à-vis des gaz et nous chercherons notamment à caractériser sa sélectivité de réaction. Ensuite, nous étudierons la possibilité de réaliser des hybrides constitués d'indigo adsorbé sur une matrice carbonée. Nous terminerons par l'étude de couches minces d'indigo et nous développerons les potentialités d'une telle conformation pour la conception d'un microsystème tout intégré.

I. Caractéristiques physico-chimiques de l'indigo

1.1 L'indigo, un colorant naturel

C'est principalement pour son pouvoir colorant que l'indigo a d'abord été utilisé. De l'Egypte à la Grèce en passant par l'Empire Romain, ce colorant est utilisé pour la teinture des

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

vêtements. Il est très peu utilisé jusqu'au début du XIX^{ème} siècle où il devient le principal colorant des uniformes de l'armée de Napoléon 1^{er}.

La particularité de ce matériau est une couleur intense, entre le violet et le bleu. La longueur d'onde d'émission de l'indigo est comprise entre 435 et 465 nm. En général, les colorants émettant à une telle longueur d'onde sont constitués de systèmes π très étendus substitués par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons. C'est le cas, par exemple, de la molécule de phtalocyanine de cuivre (longueur d'onde d'émission centrée autour de 478 nm), de formule $C_{32}H_{16}N_8Cu$. Avec quatre groupements benzéniques et huit atomes d'azote, cette molécule propose une grande délocalisation électronique. Or, l'indigo ne contient qu'une seule liaison double $C=C$ substituée par deux groupements donneurs et deux groupements accepteurs. Martin Klessinger, professeur allemand de l'Université de Münster, proposa un nouveau modèle pour expliquer la coloration de l'indigo [6]. C'est en fait l'association des groupements donneurs/accepteurs à un centre de très faible densité d'électrons non appariés (figure 3-4) qui diminue considérablement la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO. Ce faible écart d'énergie permet alors une émission d'ondes dans le domaine du visible.

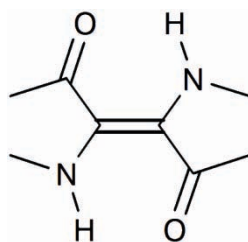


Figure 3-4: Schéma de la structure responsable de la couleur de la molécule d'indigo.

L'indigo peut être obtenu de deux manières différentes : par extraction naturelle ou par procédé synthétique. La première source naturelle de ce colorant est la fermentation des feuilles d'indigotier (*Indigofera tinctoria*). Ces feuilles sont d'abord immergées dans l'eau, puis laissées à fermenter. Ce processus convertit l'indican, en β -D-glucose et en indoxyle. L'indican est le réactif initial de la molécule d'indigo. C'est un composé organique incolore formé d'un noyau de glucose lié à un noyau indolé (figure 3-5) :

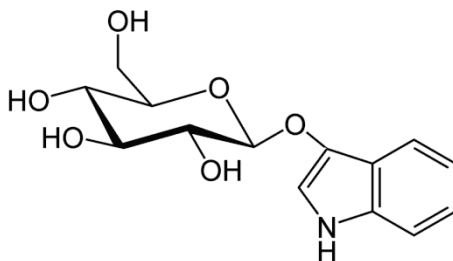


Figure 3-5: Formule développée de la molécule d'indican.

L'indoxyle est une cétone à l'origine de la structure symétrique de l'indigo (figure 3-6).

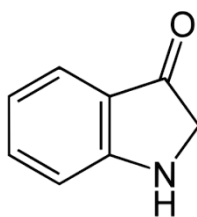


Figure 3-6: Formule développée de la molécule d'indoxyle.

Cette dernière molécule est ensuite oxydée soit par simple contact à l'air libre, soit par ajout d'une base forte (de l'hydroxyde de sodium, NaOH, par exemple) pour donner l'indigo. L'association de deux molécules d'indoxyle avec déshydrogénation conduit à la formation d'indigo (figure 3-7). Le précipité obtenu est ensuite comprimé, séché puis transformé en poudre.

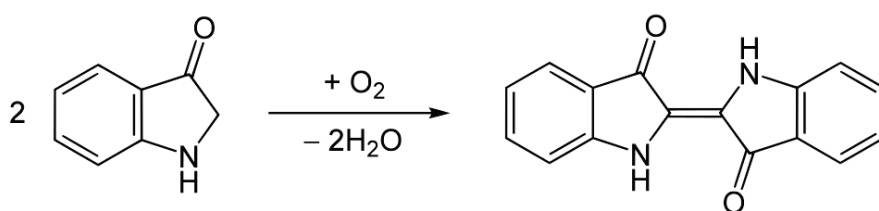


Figure 3-7: Schéma réactionnel de la formation d'indigo à partir de deux molécules d'indoxyle.

1.2 Synthèses de la molécule d'indigo

L'indigo peut également être obtenu de manière synthétique à partir de différents réactifs. La plus ancienne synthèse a été proposée par Adolf von Baeyer et Viggo Drewsen, en 1882 [7]. Les réactions de synthèse sont reportées sur la figure 3-8. Cette réaction de crotonisation (ou condensation aldolique) permet la synthèse d'indigo à partir du 2-nitrobenzaldéhyde et de l'acétone selon les équations réactionnelles suivantes:

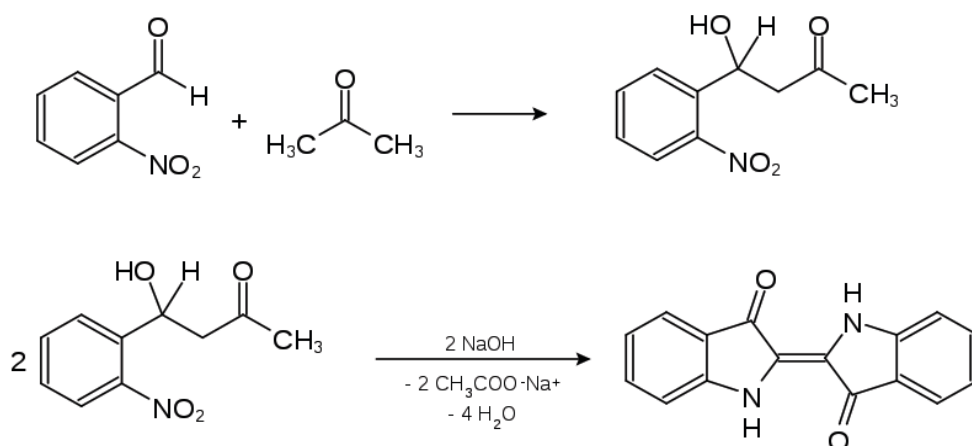


Figure 3-8: Schéma réactionnel de la synthèse de Baeyer-Drewsen.

La réaction de crotonisation est une aldolisation particulière, puisqu'elle est suivie d'une déshydratation en milieu acide. Elle entraîne la formation d'une énone à partir de la réaction entre un énonal et un composé carbonyle, comme le montre la figure 3-9. La première

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

étape réactionnelle conduit à la création d'une β -hydroxycétone ou aldol. La dernière étape de déshydratation produit une énone.

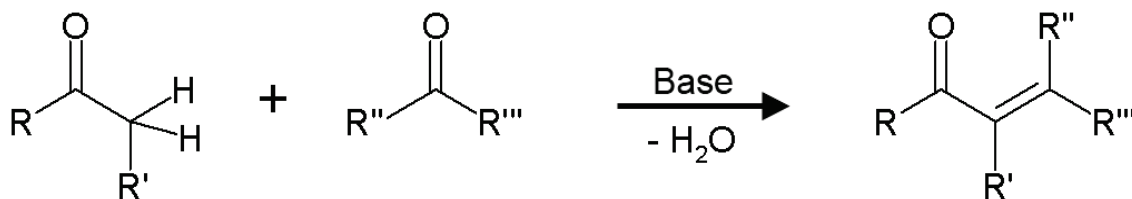


Figure 3-9: Schéma synthétique de la réaction de condensation aldolique.

Il existe d'autres méthodes de synthèse, notamment celle employée dans l'industrie textile qui utilise l'aniline ($C_6H_5NH_2$) comme réactif principal pour obtenir ce colorant devenu indispensable. La réaction est décrite par la figure 3-10.

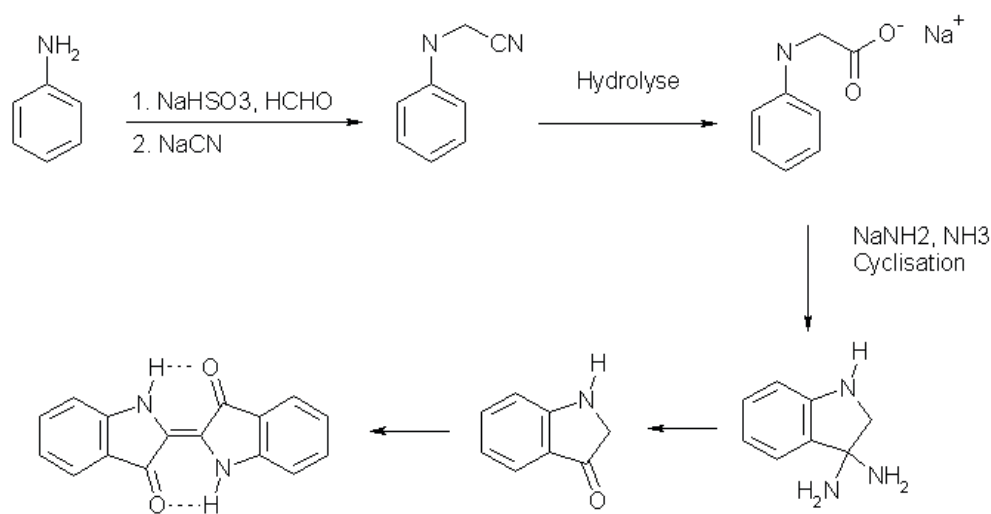


Figure 3-10: Schéma de synthèse de l'indigo à partir de l'aniline [8,9].

On peut également citer la synthèse de Heumann (1890) et celle de Pflieger (1901). La synthèse d'Heumann utilise le N-(2-carboxyphenyl)glycine comme réactif initial. Par chauffage à $200^\circ C$ sous atmosphère inerte en présence de NaOH, un acide carboxylique est obtenu, il est ensuite transformé en indigo par décarboxylation (figure 3-11) [10].

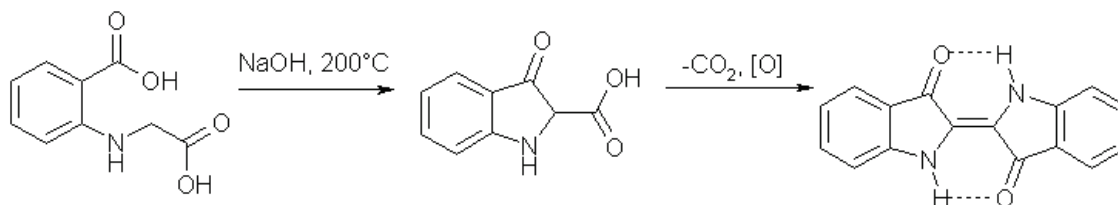


Figure 3-11: Synthèse de la molécule d'indigo par la réaction d'Heumann [10].

La synthèse de Pflieger produit l'indoxyle à partir de la N-phénylglycine, traitée en milieu basique (NaOH, KOH et $NaNH_2$). Comme dans le cas de l'indigo naturel, l'indoxyle est ensuite oxydé à l'air pour obtenir la molécule d'indigo. Cette réaction est reprise dans la figure 3-12 [11].

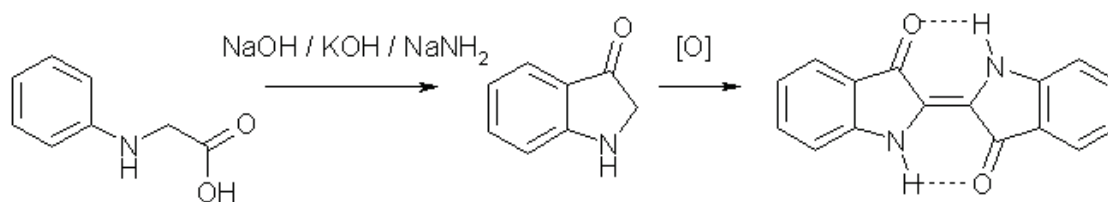


Figure 3-12: Synthèse de la molécule d'indigo par la réaction de Pfleger [11].

1.3 Caractérisations des poudres d'indigo

Pour valider la réactivité sélective de la poudre d'indigo vis-à-vis de l'ozone et confirmer la pertinence de ce matériau dans le contexte de notre application, nous avons sélectionné deux poudres d'origines commerciales différentes que nous nommerons indigo Ac (pour Acros Organics) et indigo K (pour Kuhlmann).

Lors de la manipulation des poudres, nous avons observé des différences d'ordre macroscopique. L'indigo Ac se présente sous forme de grains sphériques tandis que la granulométrie de l'indigo K est plus fine. Nous nous sommes appliqués à étudier l'influence de la morphologie tant sur les propriétés physico-chimiques du matériau que sur son comportement vis-à-vis des espèces gazeuses. Une première étape a consisté à vérifier l'analogie chimique entre ces deux échantillons. La signature de l'indigo en spectroscopie infrarouge étant bien connue par la richesse de l'information sur les modes de vibrations, les spectres en mode ATR (Attenuated Total Reflection, cf. chapitre II) révèlent une similitude parfaite entre les deux produits ainsi que leurs puretés (figure 3-13). L'indexation des modes de vibration est donnée dans le tableau 3-1 [12].

ν (cm ⁻¹)	Modes de vibrations	ν (cm ⁻¹)	Modes de vibrations
3268	ν N-H	1174	δ C-C
3056	ν C-H	1128	δ C-C, δ C-NH-C
3038		1096	δ C-NH-C
1627	ν C=O	1074	ν C-NH-C
1614	ν C-C, δ C-H	1011	γ C-H
1585		879	ν C-C
1483	ν C-C	858	γ C-H
1462	ν C-C, δ C-H	755	δ C-H, δ N-C-C
1408		746	γ C-C ar
1392	δ N-H, δ C-H	699	δ C-NH-C
1332	δ C-NH-C, γ N-H	637	γ N-H
1317	ν C-C	597	δ C-CO-C=C
1299	δ C-H	566	γ C-C ar
1220	δ C-NH-C, δ C-C ar	508	δ C=C-C=O
1189	δ C-CO-C=C	420	γ C-CO-C, γ N-C=C

Tableau 3-1: Attribution des principaux modes de vibration dans le domaine infrarouge de la molécule d'indigo [12].

Il est également important de souligner que ces deux échantillons présentent un spectre IR identique au spectre de référence fourni par le site NIST (National Institute of Standard and Technology) Chemistry Webbook [13]. Ces données ont été recueillies par la Coblenz Society, organisme américain spécialisé dans les analyses par spectroscopie infrarouge [14].

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

La bande d'absorption à 2900 cm^{-1} , présente sur le spectre standard contrairement à nos spectres expérimentaux, est due à une pollution par la présence d'huile dans l'échantillon de référence comme spécifié dans le rapport d'analyse publié par NIST.

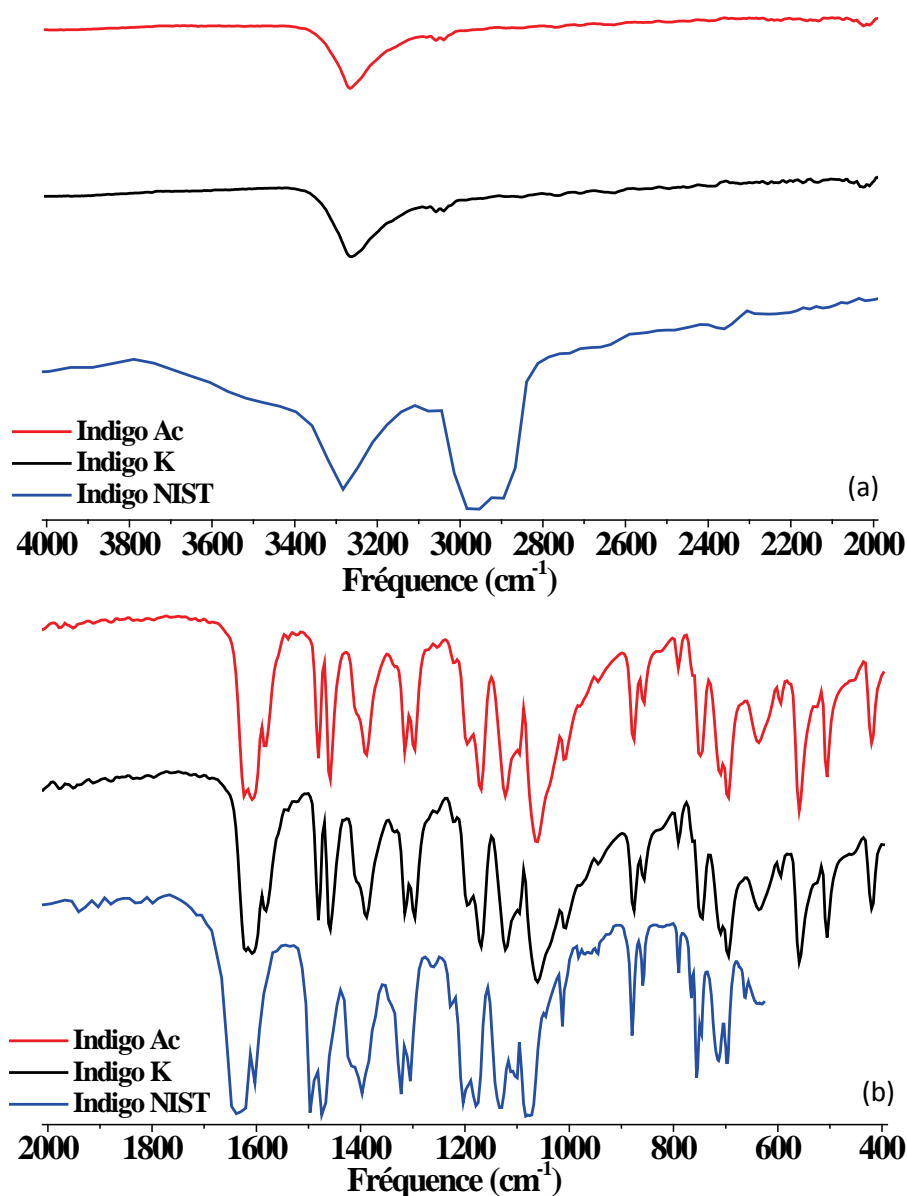


Figure 3-13: Spectres infrarouges des poudres d'indigo : domaines $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (a) et $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (b).

La similitude entre les deux indigo s'exprime autant dans les intensités identiques que dans les largeurs de bandes. Indépendamment de la similitude de l'ordre cristallin, par ailleurs évalué par diffraction des rayons X, la spectroscopie IR apparaît comme une preuve suffisante de confirmation de l'identité des produits examinés. Malgré la similitude chimique, il existe réellement une différence de comportement macroscopique. Des mesures de densité apparente par rapport à l'eau sont venues confirmer ces deux états de division. Pour chaque matériau, nous avons mesuré la masse de produit ainsi que celle d'un volume équivalent d'eau. Les valeurs de densité ont été obtenues en rapportant cette valeur à la masse volumique de l'eau. Les données expérimentales mettent en évidence une densité apparente par rapport à l'eau deux fois supérieure pour l'indigo Ac (0,322) que pour l'échantillon K (0,150).

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

Cette disparité nous a conduits à observer la morphologie et la texture à une échelle inférieure. En effet, dans les interactions gaz/solide, la nature de l'interface influe aussi bien sur la physisorption que sur la chimisorption. La caractérisation microscopique de la morphologie de ces poudres est donc essentielle pour une bonne compréhension des interactions gaz/indigo mises en jeu. Compte tenu de l'observation macroscopique évoquée précédemment, leurs morphologies ont, dans un premier temps, été observées par Microscopie Electronique à Balayage. Les clichés MEB confirment des différences de textures entre les deux échantillons (figure 3-14).

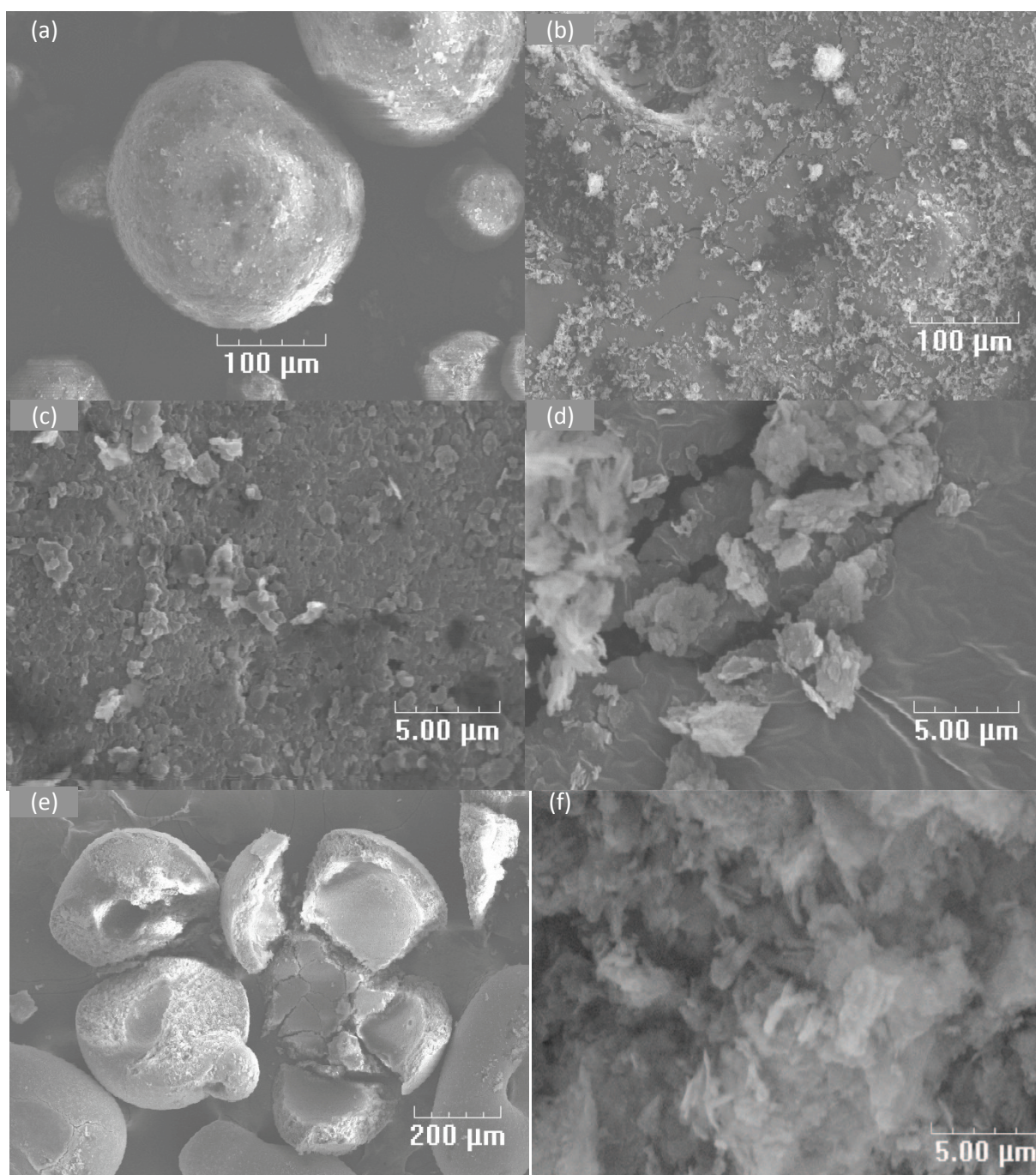


Figure 3-14: Images MEB indigo Ac (a, c, e et f) et indigo K (b et d) ; grossissement x 100 (e), x 250 (a et b) et x 5000 (c, d et f)

La figure 3-14, représentant les deux poudres d'indigo aux mêmes grossissements, x 250 (a et b) et x 5000 (c et d), met en évidence les disparités de morphologie. L'indigo Ac se présente sous la forme d'agglomérats sphériques d'environ 200 μm de diamètre. L'observation d'une telle bille rompue (figure 3-14e) renseigne sur sa constitution interne : elle apparaît formée par agglomération de particules d'aspect lamellaire. Ce même aspect sans agglomération se retrouve dans l'indigo K (figures 3-14b et d). Les deux matériaux sont donc constitués de plaquettes qui s'organisent soit sous forme de billes creuses (coques) de 200 μm de diamètre dans le cas de l'indigo Ac, soit sous forme de paillettes inférieures à 1 μm dans le cas de l'indigo K. Cette différence d'organisation est susceptible d'être un facteur d'influence vis-à-vis des interactions gaz/matériau.

Des mesures d'adsorption de N_2 à 77 K s'imposaient pour jauger la surface disponible au gaz. Cette analyse permet, entre autre, de mesurer la surface spécifique du matériau. Cette surface, appelée également surface BET, représente la superficie réelle disponible pour la molécule sonde en l'occurrence le diazote. Les surfaces spécifiques développées par les deux échantillons sont très proches avec des valeurs de 15,2 et 16,1 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement pour les indigos K et Ac. Les différences de morphologies ne se traduisent pas sur les surfaces spécifiques. Ces mesures sont réalisées à l'équilibre d'adsorption de diazote, de ce fait toute la surface est disponible. Le diazote pénètre dans l'intégralité du volume de l'indigo, qu'il soit sous forme de paillettes ou de coques. Nous aborderons l'influence de la morphologie des poudres sur la réactivité avec les gaz dans le titre II. "Caractérisation des interactions gaz/indigo pulvérulent".

Les caractérisations par FT-IR, MEB, méthode BET et les mesures de densités apparentes sur les deux poudres d'indigo étudiées mettent en évidence des compositions chimiques similaires et des morphologies microscopiques identiques. Cependant, elles révèlent une organisation structurale des matériaux à l'échelle macroscopique très différente. L'indigo Ac, qui présente la texture la plus compacte au cliché MEB, est également celui dont la densité apparente est la plus élevée.

Pour dégager les éventuelles différences de comportements vis-à-vis des molécules gazeuses proches des gaz cibles de notre étude, à savoir les gaz oxydants, nous avons réalisé une étude par Résonance Paramagnétique Electronique en mettant à profit l'interaction supposée avec des molécules de dioxygène O_2 physisorbées à la surface de l'indigo. La RPE est en effet largement utilisée en tant que méthode d'oxymétrie, c'est-à-dire de mesure de la quantité d'oxygène [15-21]. Le principe de l'oxymétrie par RPE est basé sur les caractéristiques paramagnétiques de l'oxygène moléculaire. Le paramagnétisme de la molécule de dioxygène s'explique par les deux électrons non appariés de son diagramme moléculaire, qui génèrent un état triplet de spin. L'oxygène n'est pas directement détectable par spectroscopie RPE mais il modifie le spectre RPE d'autres espèces qui sont elles détectables par RPE. Il agit comme un élément de relaxation énergétique vis-à-vis des molécules présentes dans son entourage proche.

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

La figure 3-15 représente les spectres RPE obtenus à température ambiante des poudres d'indigo K et Ac. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (tableau 3-2) pour permettre une réelle comparaison.

Gain :	1,00. 10 ³
Modulation de fréquence :	100,00 kHz
Modulation d'amplitude :	1,00 G
Champ centré autour de :	3492,89 G
Fenêtre de mesure (Sweep Width) :	100,00 G
Fréquence micro-ondes :	9,812 GHz
Puissance micro-ondes :	6,346 mW
Atténuation :	15,00 dB

Tableau 3-2: Conditions expérimentales de mesures.

A masse équivalente, l'indigo K présente un nombre de spins électroniques largement supérieur.

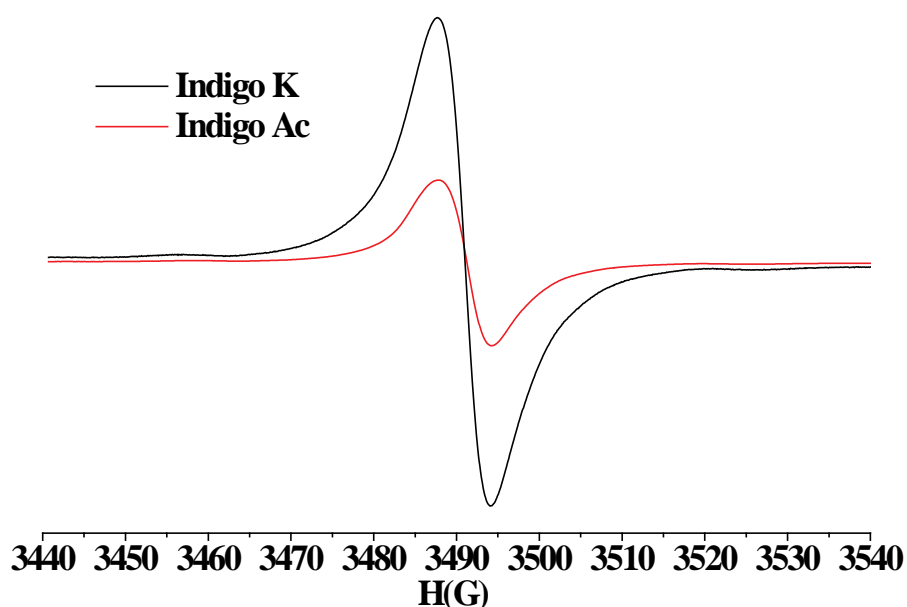


Figure 3-15: Spectre RPE des échantillons d'indigo Ac et d'indigo K. Les intensités sont rapportées à la masse.

La RPE sonde les défauts avec une extrême sensibilité. La différence peut être due aux espèces gazeuses adsorbées à la surface du matériau. Pour confirmer cette hypothèse, un échantillon d'indigo K a été dégazé durant 4h sous vide primaire, à une température de 150°C. Ce traitement thermique favorise la désorption des espèces gazeuses, H₂O, CO₂ et O₂, dont seule cette dernière est paramagnétique. La figure 3-16 représente les spectres RPE obtenus pour les échantillons d'indigo K dégazé et non dégazé.

Le dégazage et implicitement la réduction du nombre d'espèces adsorbées entraînent une baisse drastique de la concentration de spins électroniques, la surface du signal de dispersion (dérivée du signal d'absorption) est divisée par 5. Ces résultats issus de la RPE

interpellent sur l'origine du signal pour la molécule d'indigo, molécule qui ne présente pas intrinsèquement de moment magnétique. Un dégazage sous vide ne peut en aucun cas réduire le nombre de défauts de type radicalaire dans l'indigo. Ces défauts peuvent être liés à un défaut de conjugaison dans la molécule et la création d'un radical localisé.

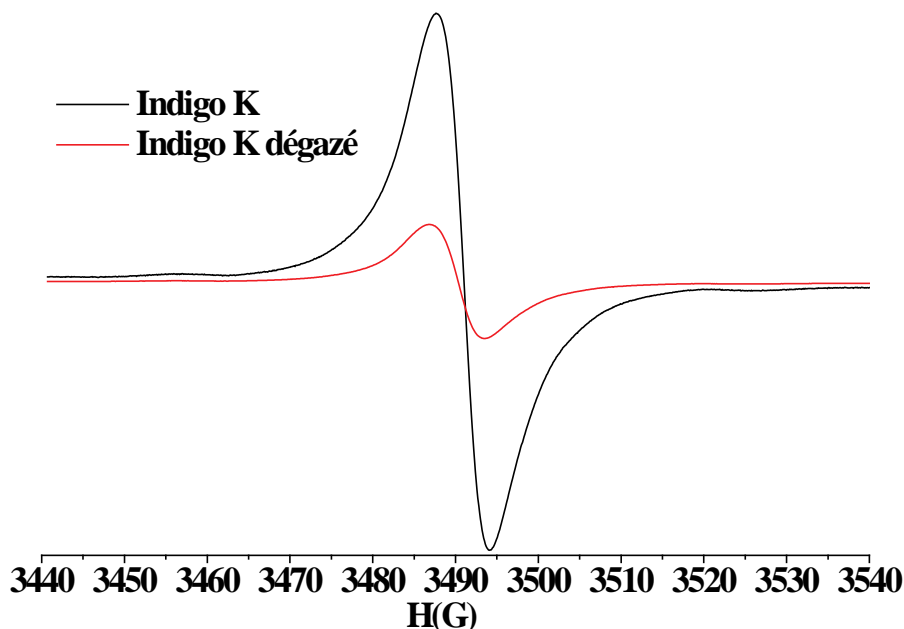


Figure 3-16: Spectre RPE de l'indigo K et de l'indigo K dégazé rapporté à la masse.

Un agrandissement de la base du spectre (figure 3-17b) montre la présence de signaux supplémentaires. Leur symétrie en intensité et position suggère une structure hyperfine. La molécule d'indigo possède deux atomes d'azote qui génèrent des champs magnétiques locaux par l'interaction des noyaux ^{14}N avec le champ extérieur. Chaque signal RPE est alors scindé en $2I+1$ contributions. Ce phénomène est appelé couplage hyperfin.

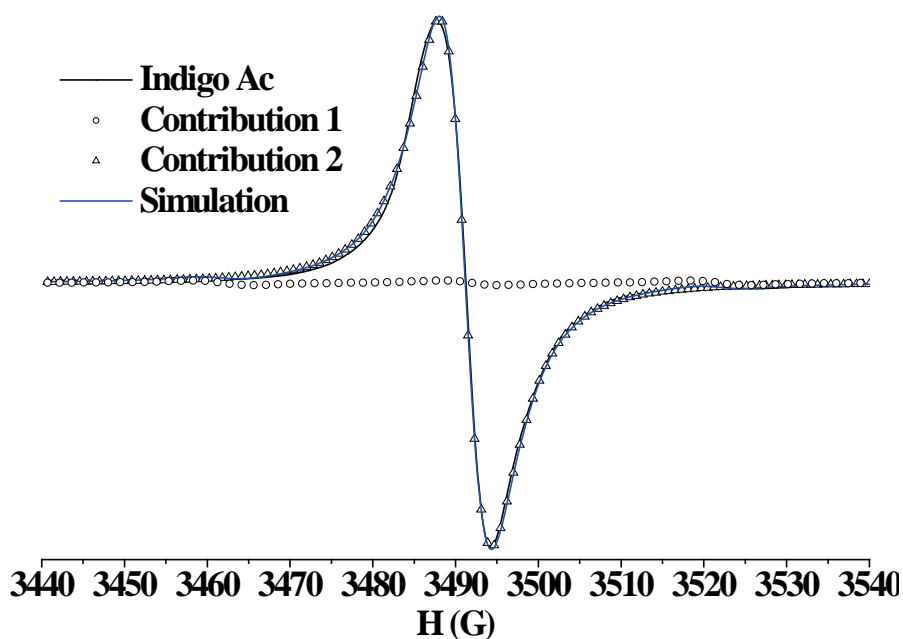


Figure 3-17a: Spectres RPE simulés mettant en évidence les différentes contributions paramagnétiques.

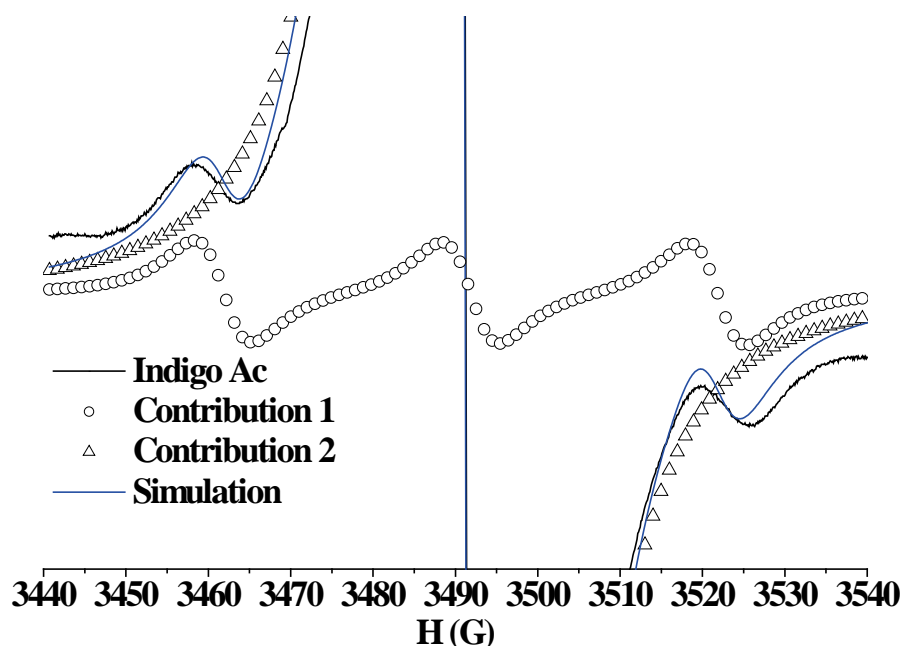


Figure 3-17b: Agrandissement du spectre RPE de la figure 3-17a mettant en évidence la présence d'un couplage hyperfin.

La simulation, réalisée à l'aide du logiciel Winsimfonia[®], nous permet d'isoler les différentes contributions. Le noyau ^{14}N , avec un nombre de spins nucléaire égal à 1, engendre un signal hyperfin composé de trois contributions. Un seul noyau ^{14}N interagit avec le spin électronique ce qui indique sa localisation. En effet, dans le cas où les deux noyaux ^{14}N seraient impliqués dans le couplage hyperfin ($N=2$), $2NI + 1 = 5$ contributions devraient être observées dans une structure qualifiée de superhyperfine. Tel n'est pas le cas pour l'indigo. Les paramètres de la structure hyperfine à $2I+1=3$ contributions sont : une largeur pic à pic ΔH_{pp} de 7 ± 2 G, une constante de couplage hyperfin de 30 ± 2 G et un facteur de Landé (g) de $2,003 \pm 0,001$.

La simulation a été réalisée en additionnant la structure hyperfine avec un signal lorentzien. La figure 3-17a montre le bon accord entre le spectre expérimental (en noir) et la simulation (en bleu). Ceci implique l'existence de deux types de spins électroniques : un propre à la molécule d'indigo avec une structure hyperfine due à l'azote et un second de largeur ΔH_{pp} de $6,3 \pm 0,2$ G et de facteur g égal à $2,004 \pm 0,001$. Nous avons exclu la possibilité d'une structure hyperfine non résolue pour ce second signal à cause de sa finesse. Seul ce signal évolue après dégazage sous vide primaire à 150°C . Son origine est donc liée à des espèces paramagnétiques gazeuses pré-adsorbées sur l'indigo, en l'occurrence les molécules de dioxygène.

Une étude sur la concentration du nombre de spins a également été menée. Un échantillon de Strong Pitch (SPitch) fourni par la société Bruker ($g = 2,0028$; 3.10^{15} spins.cm⁻³) a été utilisé pour calibrer le champ magnétique et servir de référence. La valeur du nombre de spin de cet étalon est déterminée en fonction du volume de produit utilisé pour l'analyse. L'échantillon étudié mesurait 3 cm, nous en déduisons donc une quantité de spins égale à $9.10^{15} \pm 15$ %.

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

Le nombre de spins de notre matériau est calculable grâce à la formule suivante :

$$N = \frac{S}{S_0} \left(\frac{SW}{SW_0} \right)^2 \frac{G_0}{G} N_0 \quad (3.2)$$

où N et N_0 correspondent respectivement au nombre de spins de l'échantillon et du témoin.

S et S_0 correspondent respectivement à l'aire sous l'intégrale de l'échantillon et du témoin.

SW et SW_0 représentent la fenêtre de mesure de l'échantillon et du témoin, respectivement.

G et G_0 correspondent respectivement au gain appliqué lors de l'enregistrement du spectre de l'échantillon et du témoin.

Dans notre cas, SW et SW_0 sont identiques (50 G) ainsi que les gains G et G_0 (1.10^5). Le calcul du nombre de spins s'obtient donc par la formule simplifiée :

$$N = \frac{S}{S_0} N_0 \quad (3.3)$$

Le nombre absolu de spins pour l'indigo K non dégazé est estimé à $6,6.10^{16}$ soit $3,8.10^{18}$ spin.g⁻¹ en densité de spins. L'erreur relative sur la méthode est de 20%. Rapportée à une molécule, la densité de spins est égale à 0,1 spin/molécules. Une molécule sur 10 porte un spin électronique.

Des densités de spins différenciées ont été estimées pour les radicaux de la molécule d'indigo (D_{internes}) et les spins liés à O₂ adsorbés (D_{externes}) en estimant les surfaces relatives des différentes contributions. Les valeurs obtenues sont 0,007 et 0,098 spin/molécules pour D_{internes} et D_{externes} respectivement. Les spins internes comptent peu dans la densité de spins et la réponse RPE pour un échantillon non-dégazé résulte majoritairement du dioxygène adsorbé. Nous pouvons mettre à profit ce point pour comparer les deux indigos. Par analogie, les nombres de spins des autres échantillons ont été estimés (tableau 3-3).

	Nombre de spins par molécule ± 20%
Indigo K	0,099
Indigo K après dégazage	0,013
Indigo K dégazé puis exposé sous air 1 h	0,016
Indigo Ac	0,011

Tableau 3-3: Nombre de spins par molécule des différents échantillons d'indigo.

Un facteur 10 est mesuré entre l'indigo dégazé ou non. L'échantillon dégazé a été remis à l'air pendant une heure entraînant une augmentation du nombre N de 0,013 à 0,016. Cette faible augmentation met en avant l'adsorption passive des molécules de dioxygène de l'atmosphère. Le brassage d'air dans le tube RPE n'est pas suffisant pour obtenir une augmentation plus conséquente. De nombreuses études montrent que l'oxygène entraîne une modification du spectre RPE [16,18,22,23]. La largeur pic à pic et plus généralement la forme du spectre sont principalement affectées. Des conclusions similaires ont été avancées dans une

étude portant sur l'effet des molécules d'oxygène adsorbées sur des monocristaux de phtalocyanine de lithium (PcLi) [16]. L'auteur a isolé le comportement magnétique de la PcLi en fonction de la présence d'oxygène. Il a montré, en utilisant des mesures à basse température, que la largeur de raie du signal RPE augmente proportionnellement à la quantité d'oxygène. De plus, des mesures en continu durant l'exposition du même échantillon à une atmosphère saturée en N_2 , puis à l'air ambiant, ont permis d'affirmer le caractère réversible de ce phénomène.

L'indigo Ac porte environ 0,01 spin électronique par molécule soit 10 fois moins que l'échantillon K en relation directe avec les différences de morphologie. La surface disponible pour l'adsorption des molécules O_2 paramagnétiques à température ambiante et pression atmosphérique est sensiblement supérieure pour l'indigo K. Pour confirmer l'influence de la morphologie, l'indigo Ac a été broyé sous air dans un broyeur planétaire PM 100, durant 10 minutes à $200 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. Le produit obtenu a ensuite été analysé par RPE (figures 3-18a et b).

Le broyage de la poudre provoque une rupture des coques et révèle les paillettes qui les constituent (voir image MEB en figure 3-14f). De nouveaux sites d'adsorption sont disponibles pour les molécules de dioxygène paramagnétiques. Le nombre de spins externes augmente d'un facteur 1,5. Malgré une composition chimique identique, les deux échantillons d'indigo montrent une réelle différence tant du point de vue morphologique que du point de vue comportement vis-à-vis du dioxygène atmosphérique.

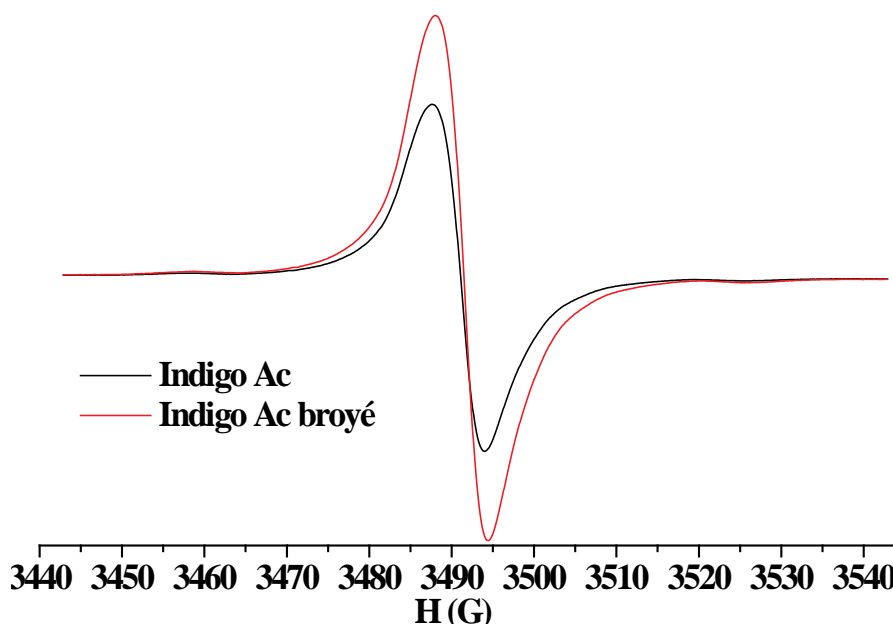


Figure 3-18a: Spectres RPE de l'indigo Ac comparé avec un échantillon d'indigo Ac broyé sous air au broyeur planétaire pendant 10 minutes à 200 tr/min .

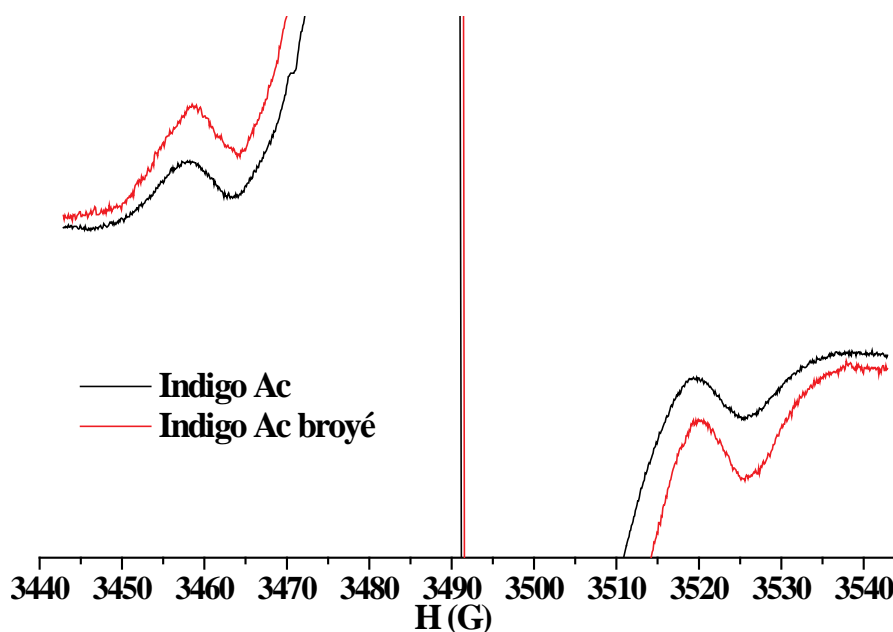


Figure 3-18b: Agrandissement du spectre RPE de la figure 3-18a mettant en évidence la présence d'un couplage hyperfin.

Selon la littérature, cette molécule réagit de façon sélective avec la molécule d'ozone [5,24,25]. Cette sélectivité doit être confirmée en soumettant nos poudres d'indigo de morphologies différentes successivement à l'ozone et au dioxyde d'azote et en mesurant expérimentalement les rendements de filtration.

II. Caractérisations des interactions gaz/indigo pulvérulent par exposition aux gaz cibles

Si la grande réactivité de l'indigo avec l'ozone est bien établie [5,24-26], l'objectif de ce titre II consiste à évaluer la sélectivité de la réaction, à mesurer l'interaction éventuelle existante avec le NO₂ et ainsi de déterminer les caractéristiques physico-chimiques et structurales du matériau le plus à même de constituer un filtre hautement sélectif vis-à-vis de O₃. Dans notre étude, l'indigo sera utilisé sous forme pulvérulente confinée dans une cellule d'exposition (cf. chapitre II).

2.1 Exposition au dioxyde d'azote

Afin de mettre en évidence l'aspect sélectif de la réaction de l'indigo vis-à-vis de O₃, les poudres ont été exposées à un flux gazeux de dioxyde d'azote, en respectant le protocole expérimental détaillé dans le chapitre précédent.

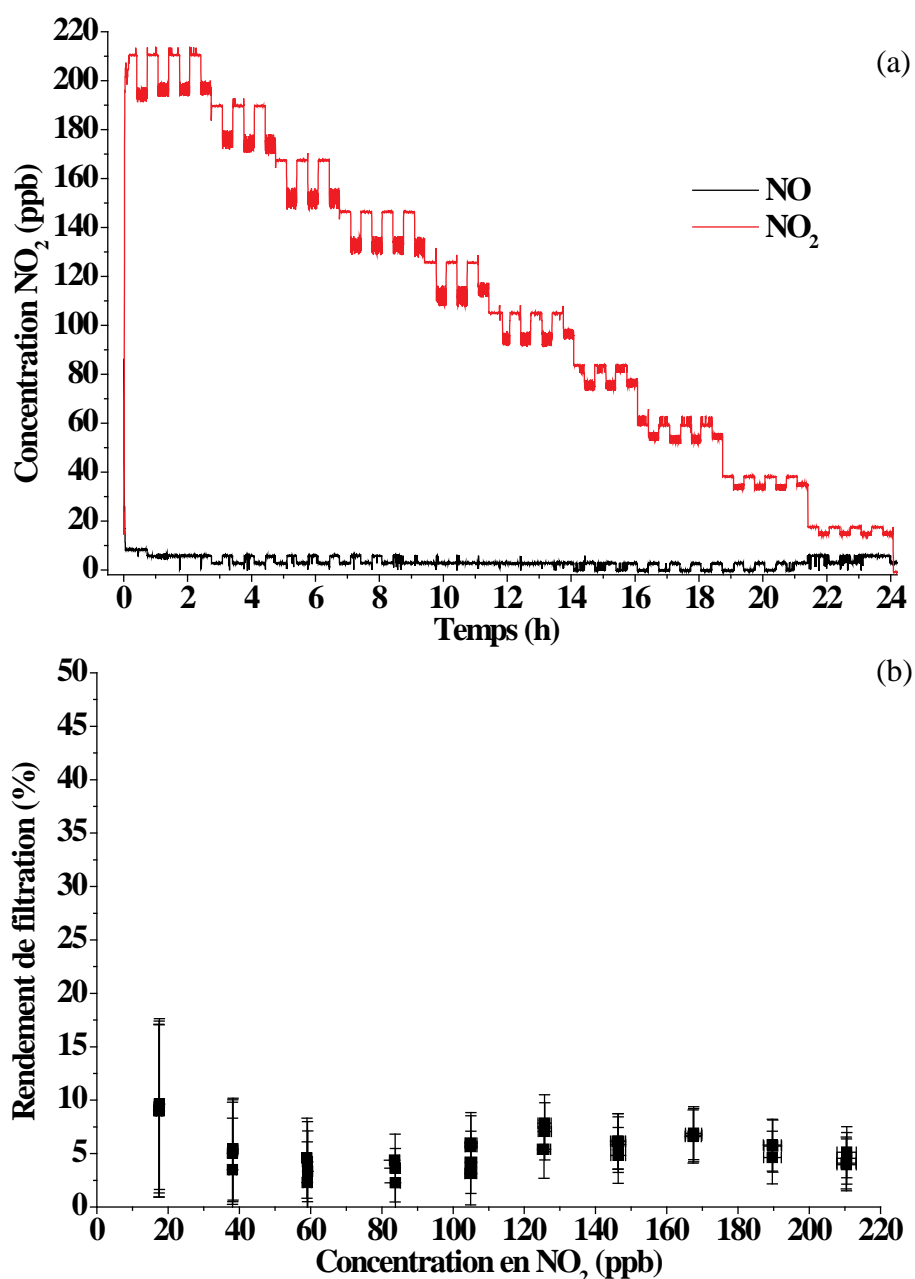


Figure 3-19: Concentrations mesurées lors de l'exposition de l'indigo K au dioxyde d'azote (a). Les rendements de filtration sont reportés en (b).

La figure 3-19a représente la concentration de NO₂ mesurée par l'analyseur commercial de NO_x (MEGATECH, modèle 42i) cycliquement en entrée puis en sortie de la cellule contenant la poudre d'indigo K. La période d'échantillonnage est de 40 minutes et le rapport cyclique de 0,5. La figure 3-19b représente les rendements de filtration relatifs à l'indigo K, mesurés à température ambiante et calculés à partir des données de la figure 3-19a en fonction de la concentration initiale de NO₂.

Il convient de rappeler que la formule utilisée pour calculer le rendement de filtration peut s'écrire sous la forme :

$$\eta = \frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}} \times 100 \quad (3.4)$$

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

Ces résultats expérimentaux montrent que les rendements de filtration restent faibles dans la gamme de concentrations étudiée ($\leq 5,5$ %). De plus, les résultats obtenus sont reproductibles puisque les quatre expositions successives à la même concentration de NO_2 renvoient des valeurs de η identiques, comme l'illustre la figure 3-19a. La réactivité chimique de NO_2 avec l'indigo K s'avère faible.

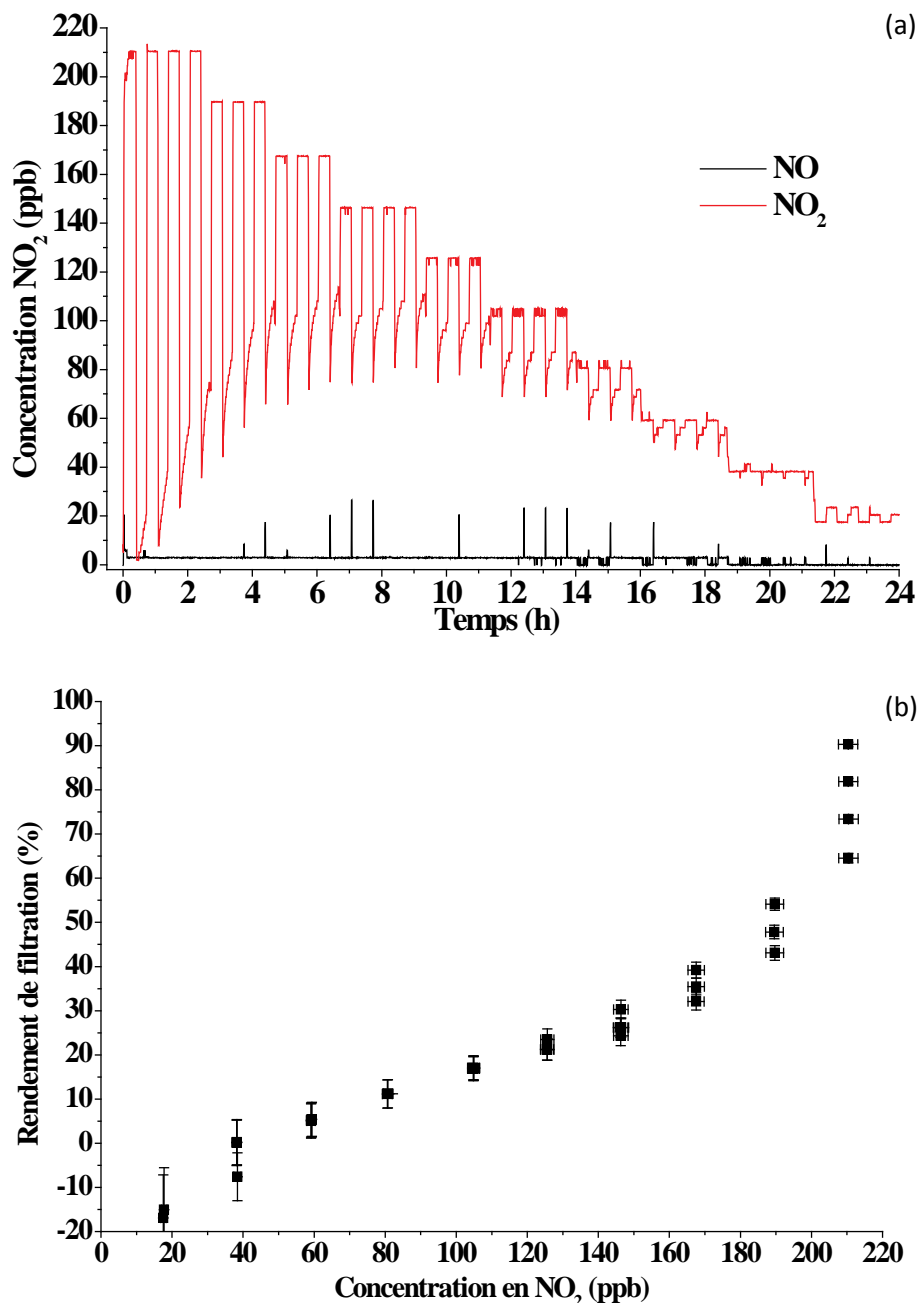


Figure 3-20: Concentrations mesurées lors de l'exposition de l'indigo Ac au dioxyde d'azote (a). Les rendements de filtration correspondants sont représentés en (b).

Les figures 3-20a et b représentent les données obtenues pour l'indigo Ac dans les mêmes conditions expérimentales que l'indigo K. L'indigo Ac montre davantage d'interactions avec NO_2 et nous pouvons constater deux comportements. Le premier s'observe lors des premières expositions de l'échantillon au flux de polluant, pour lesquelles un haut rendement de filtration a été calculé (> 60 %). On remarque également que le rendement

diminue avec le nombre d'expositions. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que le matériau nécessite une étape de pré-conditionnement pour passiver les sites d'adsorption les plus actifs.

Il convient de préciser les mécanismes qui entrent en jeu lors de la filtration du NO_2 . Pour cette étude, nous privilégierons l'indigo Ac qui présente le rendement de filtration moyen le plus élevé. Lors des tests d'exposition, l'analyseur d'oxydes d'azote en sortie de ligne mesure en temps réel et simultanément les concentrations de NO_2 et de NO . La formation en NO est attendue lors de la réaction chimique entre la molécule de NO_2 et un réducteur. Or la concentration en NO n'évolue pas durant l'exposition à NO_2 , quels que soient le temps et la concentration. Cette absence de conversion des molécules de NO_2 en NO , exclut un processus de chimisorption. Seule la physisorption permet d'expliquer l'existence de rendements de filtration élevés.

Afin de conforter cette interprétation, le spectre infrarouge de l'indigo Ac soumis à NO_2 a été enregistré et comparé au produit initial (figure 3-21). Dans le cas de l'échantillon soumis au NO_2 , nous avons respecté les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II. L'exposition a donc été effectuée sur une période de 24 heures, pour des concentrations évoluant de 20 à 210 ppb, à température ambiante, le flux gazeux étant fixé à 45 l.h^{-1} . Durant l'intégralité de l'expérience, la concentration cumulée de NO_2 s'élève à $1330 \text{ ppb} \times \text{h}$. Sur la figure 3-21, aucune bande de vibration supplémentaire n'est observée et les intensités sont similaires sur les deux spectres, montrant que l'indigo n'évolue pas chimiquement de façon irréversible, ce qui est en accord avec le phénomène de physisorption.

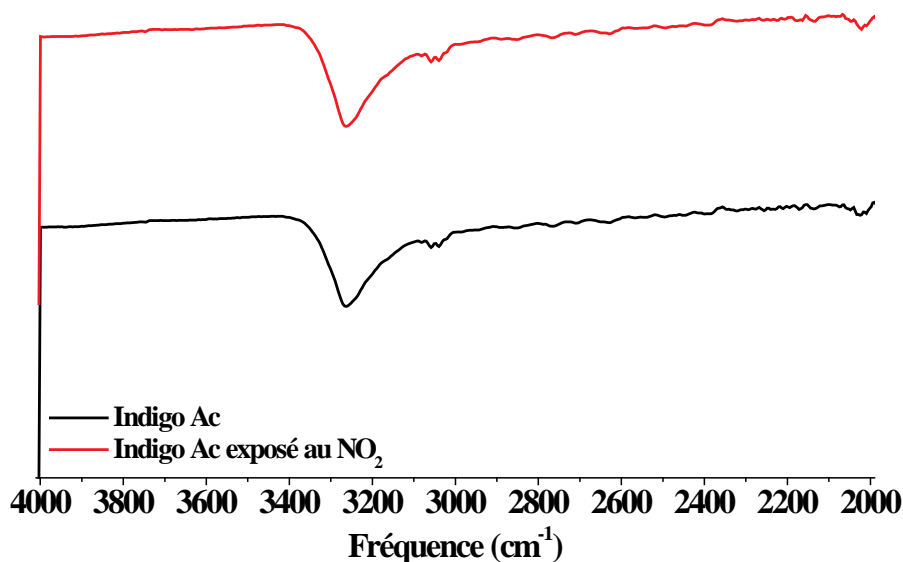


Figure 3-21a: Spectres infrarouge des échantillons indigo Ac soumis au NO_2 et non soumis : entre $4000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$.

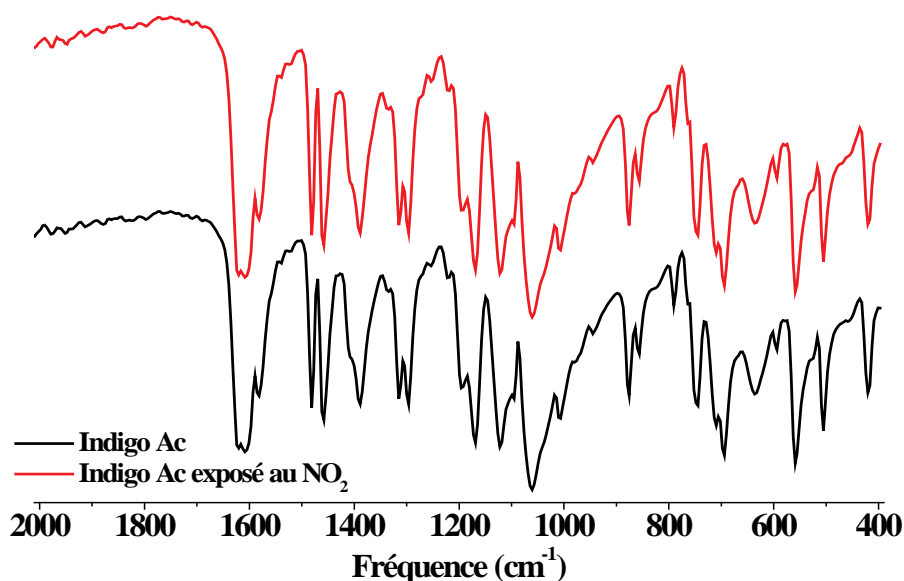


Figure 3-21b: Spectres infrarouge des échantillons indigo Ac soumis au NO_2 et non soumis : entre 2000-400 cm^{-1} .

Un autre comportement de l'indigo vis-à-vis du NO_2 est mis en évidence sur les figures 3-20a et b : le rendement de filtration devient négatif pour les paliers d'exposition aux faibles concentrations. Cela signifie qu'une quantité de NO_2 plus importante que celle appliquée est mesurée en sortie de la cellule d'exposition. Cette inversion ne peut s'expliquer que par une rétention du dioxyde d'azote au cours des expositions précédentes dans le volume du matériau et par un relargage lors des expositions à plus faibles concentrations. En effet, préalablement aux expositions à faibles concentrations, le matériau a été exposé à de fortes concentrations de NO_2 . De grandes quantités de gaz ont alors été emmagasinées dans le volume et un relargage des espèces piégées est observé. Pour confirmer cette hypothèse, un test d'exposition à une concentration moyenne de 210 ppb durant une période de 42h suivi de 6h sous air zéro a été effectué. La figure 3-22a reprend le diagramme obtenu lors de cette exposition. L'évolution du rendement de filtration est reportée sur la figure 3-22b.

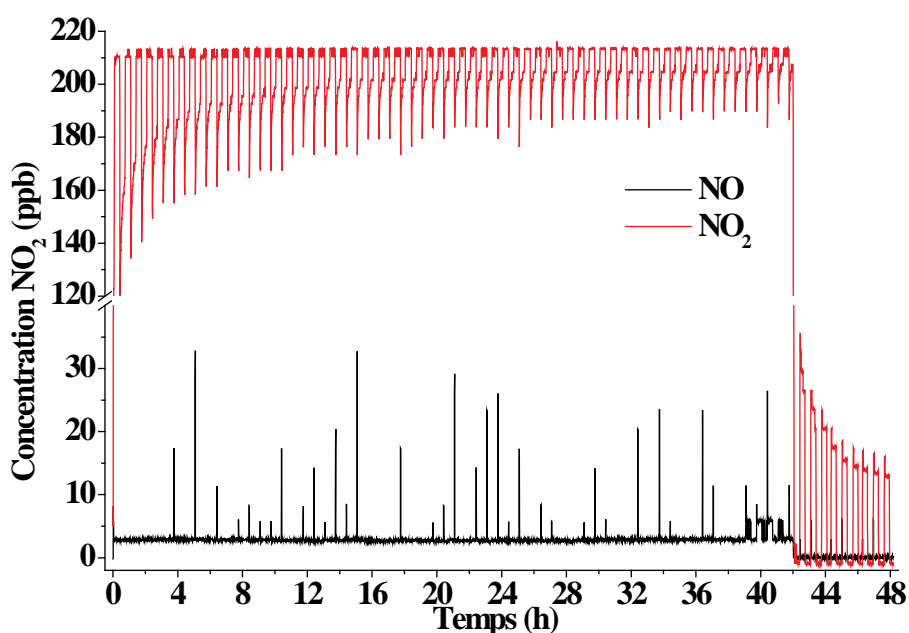


Figure 3-22a: Résultats obtenus lors de l'exposition longue de l'indigo Ac au dioxyde d'azote.

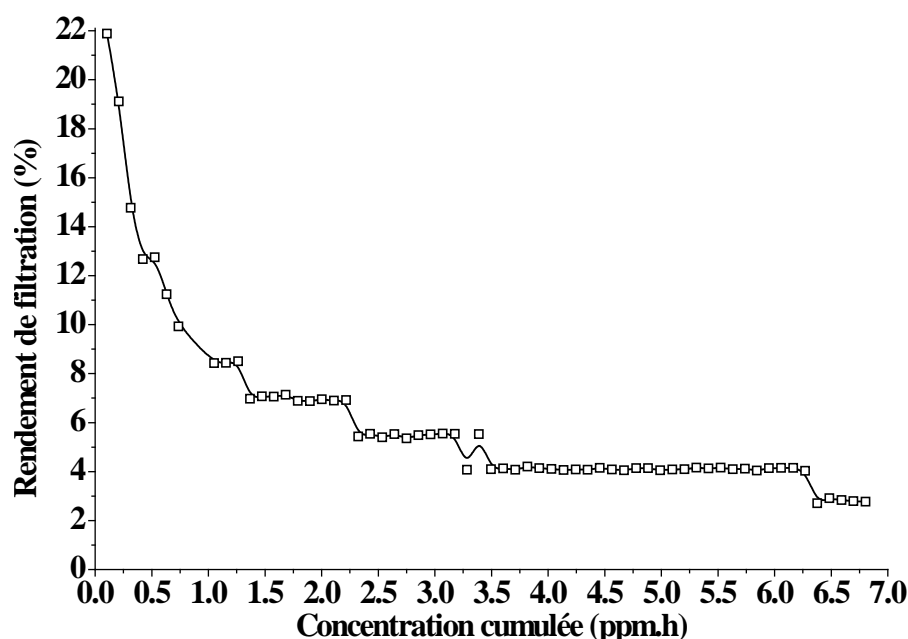


Figure 3-22b: Evolution du rendement de filtration en fonction de la concentration cumulée de gaz.

Deux phénomènes sont observables:

- le premier concerne l'évolution de la filtration durant les 42 heures d'exposition qui diminue au cours du temps. Plus le matériau est exposé, moins la filtration est importante. Cette évolution confirme l'hypothèse établie précédemment sur le prétraitement du matériau. Une fois soumis à de fortes concentrations, le rendement de filtration diminue rapidement pour atteindre un régime stationnaire durant lequel sa valeur devient proche de celle mesurée pour l'indigo K ($\leq 5,5$ %).
- le second correspond au mécanisme de rétention du gaz dans le volume d'indigo au-delà de 42 heures. Exposé au NO_2 , le matériau piège les molécules gazeuses dans sa structure. Lors du passage d'un flux d'air purifié, on assiste au relargage des molécules de NO_2 retenues, comme l'atteste la concentration décroissante de NO_2 mesurée.

Compte tenu de tous ces phénomènes observables, la chimisorption ne semble pas le processus impliqué dans la filtration de NO_2 par l'indigo. La seconde explication envisageable est une interaction par physisorption. Celle-ci dépend fortement de l'état de surface et de l'encombrement des sites d'adsorption. Les molécules de dioxygène, dont la présence a été confirmée par RPE, peuvent bloquer les sites d'adsorption. Dans ce processus, la morphologie de la poudre joue un rôle important. La forme plaquettaire et très dispersée de l'indigo K favorise la saturation par le dioxygène et la concentration de O_2 paramagnétique est importante (1 O_2 pour 10 molécules d'indigo comme estimé par RPE). De l'oxygène est pré-adsorbée en surface et dans nos conditions de travail (à température ambiante), l'adsorption compétitive entre O_2 et NO_2 sur la surface de l'indigo semble être en défaveur des espèces azotées. Cette interprétation est justifiée par les spectres RPE : le spectre RPE de l'indigo K initial est identique au spectre de l'échantillon soumis à NO_2 (2000 ppb×h). La quantité de O_2 n'évolue donc pas, il se produit très peu d'échanges O_2/NO_2 (figure 3-23).

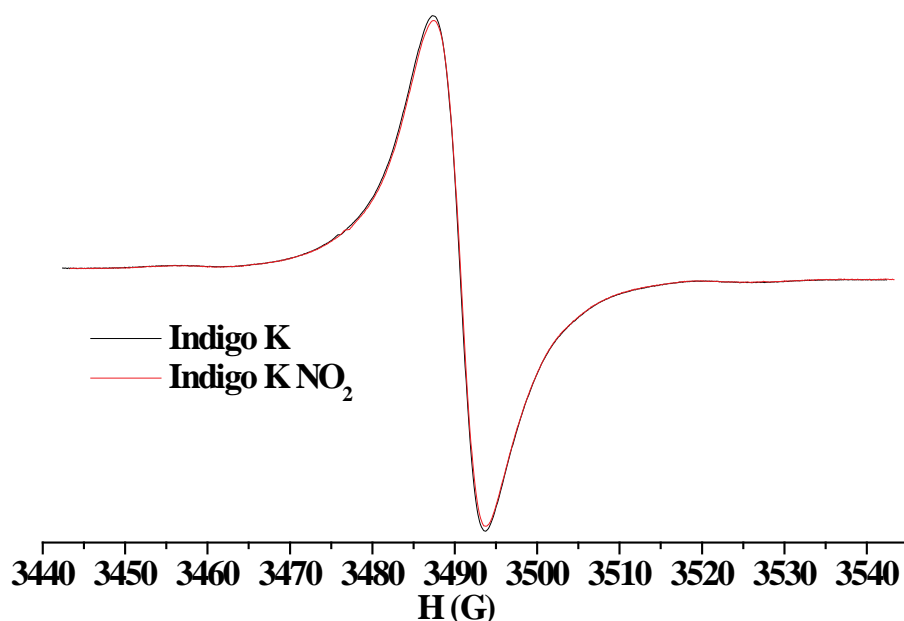


Figure 3-23: Spectres RPE des échantillons indigo K avant et après exposition au NO_2 .

Les rendements de filtration supérieurs observés lors de l'exposition de l'indigo Ac ne peuvent s'expliquer que par la libération des sites bloqués ou par la création de nouvelles surfaces libres. Un brassage de la poudre d'indigo par le flux gazeux au cours d'une exposition prolongée peut provoquer ces effets. Dans l'hypothèse du nettoyage des sites actifs, l'indigo K, à cause de son état de division supérieur, devrait également présenter de forts rendements de filtration. Expérimentalement, nous observons des conclusions opposées. Un autre effet semble alors plus plausible, à savoir la rupture des agglomérats provoquée par le brassage; les agglomérats sphériques typiques de l'indigo Ac pourraient être plus sensibles à cet effet que les paillettes divisées de l'indigo K. La confirmation de la création de nouvelles zones d'adsorption nous a été apportée par la caractérisation MEB de l'échantillon Indigo Ac exposé à NO_2 . Les clichés de la figure 3-24 montrent un matériau érodé qui implique la présence de frottements suffisamment forts pour creuser le matériau. Par ailleurs, la non-rigidité des agglomérats d'indigo Ac peut expliquer le relargage de NO_2 au cours de l'exposition.

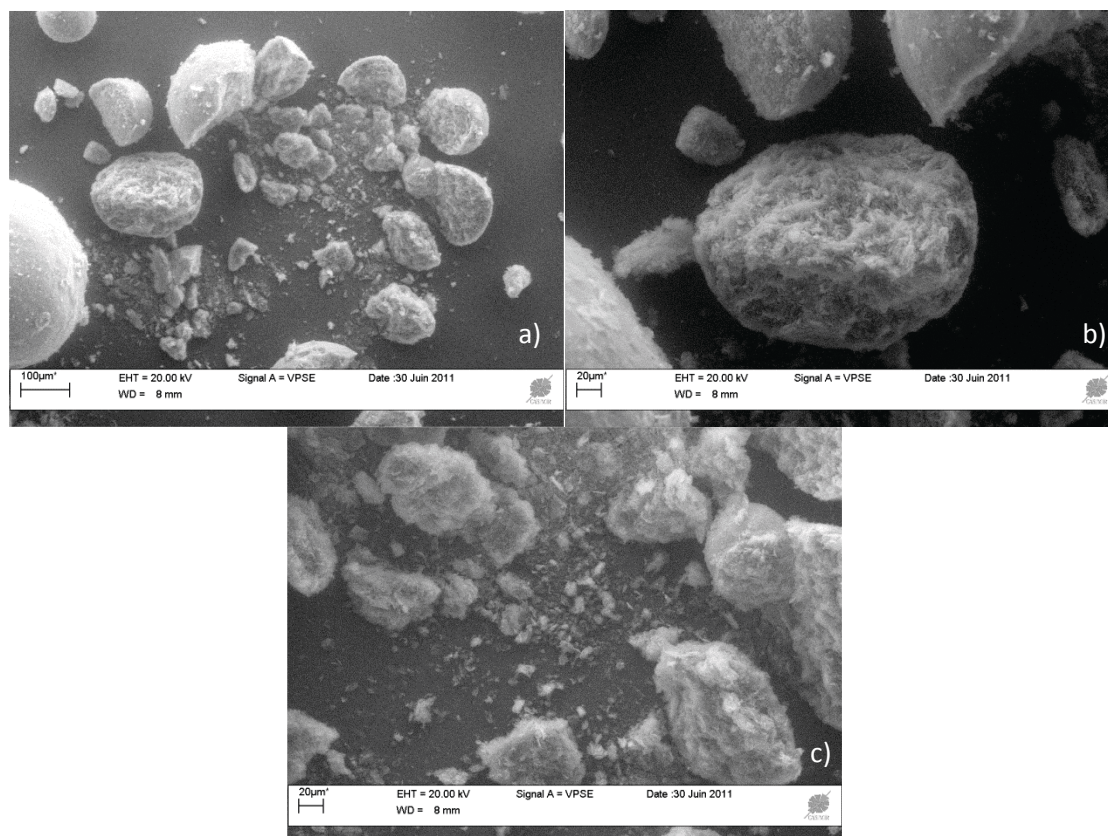


Figure 3-24: Clichés MEB de l'indigo Ac exposé à NO_2 aux grossissements: a) X 100; b) et c) X 250.

L'intégralité des mesures expérimentales développées ci-dessus démontre la faible activité de l'indigo vis-à-vis du dioxyde d'azote, due à un processus de physisorption, ouvrant ainsi la voie à la sélectivité de la filtration favorable à l'élimination de l'ozone. Les études comparatives entre deux indigos chimiquement similaires mais structurellement très différents ont mis en évidence l'influence prépondérante de la morphologie du matériau sur les propriétés de filtration. Nous avons établi que la filtration observée pour l'indigo Ac ($\eta = 20\%$) est due à des phénomènes de désagglomération. Cette désagglomération peut être provoquée avant la filtration par un broyage mécanique sous air. Ce prétraitement permettrait la saturation de la surface en dioxygène en bloquant les sites de physisorption et d'atteindre un état de division similaire à celui de l'indigo K peu réactif avec le dioxyde d'azote quelles que soient les conditions d'exposition. Afin de conforter l'efficacité de l'indigo comme filtre chimique, d'identifier les mécanismes réactionnels mis en jeu et d'optimiser ses performances, une démarche expérimentale similaire a été conduite vis-à-vis de l'ozone.

2.2 Exposition à l'ozone

La première étape réalisée vise à confirmer la réactivité de l'indigo avec l'ozone. Les deux échantillons Ac et K ont été soumis à des concentrations d'ozone croissantes en respectant le protocole expérimental développé dans le chapitre précédent.

La figure 3-25a montre l'évolution de la concentration en O_3 lors des tests sous gaz et la figure 3-25b présente les résultats des mesures des rendements de filtration des deux indigos Ac et K vis-à-vis d' O_3 . Dans la gamme de concentrations 20-200 ppb, les deux

indigos ne présentent pas de différence majeure de filtration. Une période de pré-conditionnement est néanmoins nécessaire pour atteindre une filtration totale pour l'indigo Ac, comme en témoigne la figure 3-25b. Quelle que soit sa morphologie, la poudre d'indigo offre une filtration totale de l'ozone indépendamment de la concentration et du temps d'exposition. La totalité des molécules d'ozone est filtrée dans l'échelle de temps sondé.

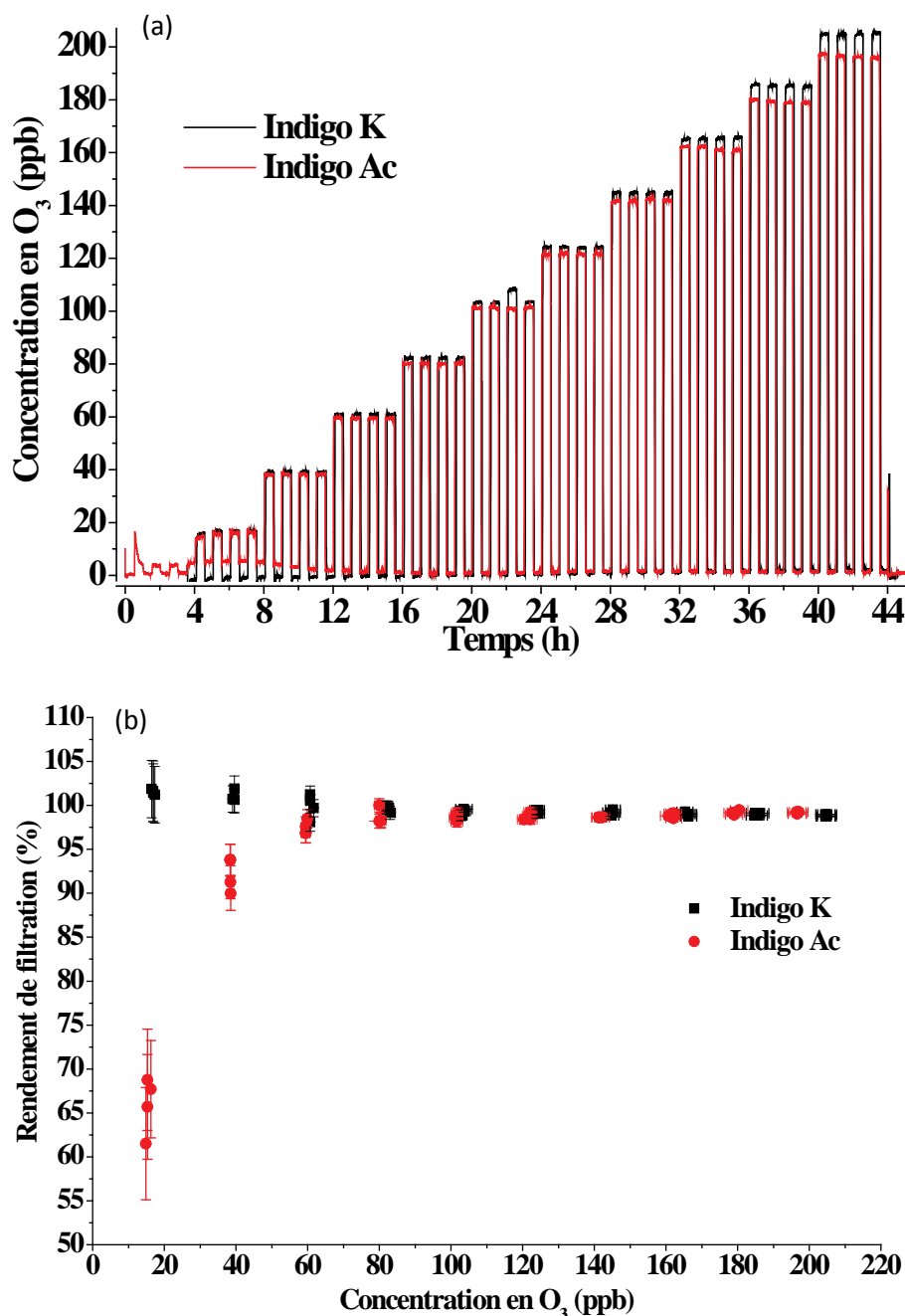


Figure 3-25: Résultats obtenus lors de l'exposition des indigo Ac et K à l'ozone (a). Les rendements de filtration correspondants sont représentés en (b)

La filtration sélective de l'ozone doit correspondre à une élimination totale de ces molécules et une très faible interaction le dioxyde d'azote. Par recoupement des résultats obtenus à la suite des expositions aux deux molécules oxydantes, nous pouvons affirmer que l'indigo constitue un excellent filtre sélectif à ozone. Pour finaliser cette étude, il est

primordial de déterminer la durée de vie de ce filtre, c'est-à-dire le temps maximal durant lequel ce matériau est capable de filtrer efficacement l'ozone. La durabilité de filtration, paramètre clef d'un filtre efficace, a été évaluée en exposant un échantillon de chaque indigo à une forte concentration d'ozone durant un temps suffisant pour observer une diminution du rendement de filtration.

La figure 3-26 représente l'évolution du rendement de filtration des indigos Ac et K vis-à-vis de O_3 , pour une concentration moyenne de 850 ppb durant l'exposition. Ces tests de durabilité, qui correspondent à une filtration intensive et, par analogie, à une configuration de vieillissement accéléré, révèlent une différence de comportement à long terme.

On voit nettement que l'évolution du rendement de filtration est fonction de la morphologie du matériau. Pour l'indigo K, une lente diminution caractérisée par une décroissance moyenne du rendement de l'ordre de 1,3 % par heure, est observée. Pour l'indigo Ac, le palier de filtration maximal reste constant pour un nombre de cycles exposition/repos plus important. Cependant, au-delà de 60 cycles, le rendement de filtration diminue avec une cinétique plus rapide que l'indigo K. On peut mesurer une perte moyenne de 5,8% par heure. En considérant une perte du rendement de filtration de 10%, on note un écart important entre les valeurs de concentration cumulée, avec 5,5 ppm.h pour l'indigo K et 14,7 ppm.h pour l'indigo Ac. Cette différence de comportement est liée à granulométrie évolutive des matériaux.

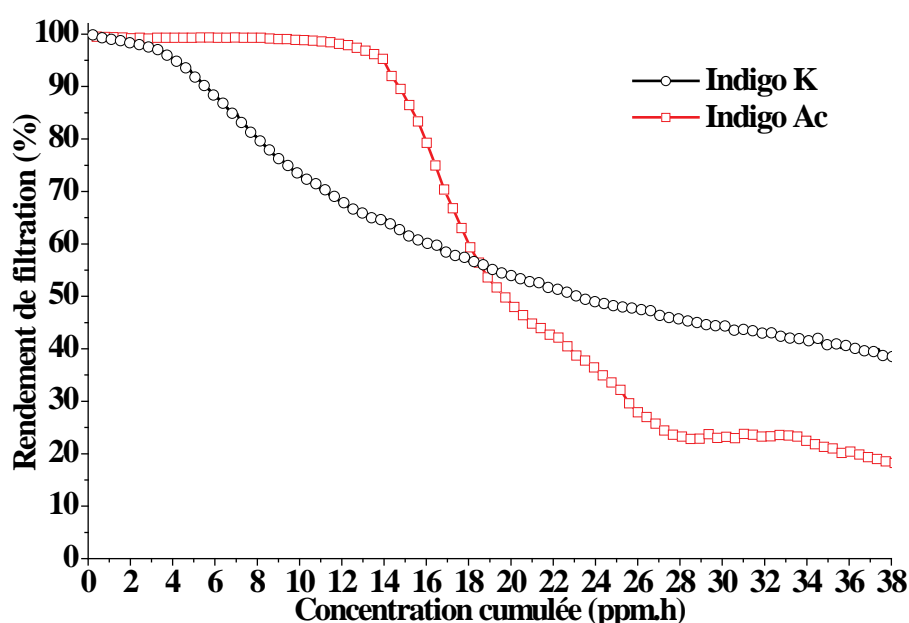


Figure 3-26: Evolution du rendement de filtration des indigos Ac et K en fonction de la concentration cumulée d'ozone.

Avec sa texture de billes compactes, l'indigo Ac n'offre qu'une surface externe limitée à la réaction avec l'ozone dans des conditions dynamiques. La notion de surface apparente a été définie dans la partie consacrée à la caractérisation du matériau. Contrairement à la surface spécifique qui est une propriété intrinsèque du matériau, elle est relative et dépend des conditions opératoires. La microscopie nous a montré que l'indigo K présente une surface

apparente plus développée de par sa morphologie en paillettes. L'analyse des spectres RPE a permis de démontrer la présence d'un grand nombre de molécules de O_2 à la surface de l'indigo K. En comparaison, l'indigo Ac ne présente qu'une très faible quantité de O_2 . Lors de l'exposition des poudres d'indigo à l'ozone, on peut donc imaginer qu'il existe des phénomènes compétitifs entre les molécules de O_2 adsorbées et les molécules de O_3 du mélange gazeux. Cette compétition, limitant l'interaction avec O_3 , est plus marquée pour l'indigo K, ce qui explique une lente diminution du rendement de filtration. Dans le point 2.1 "Exposition au dioxyde d'azote", nous avons pu établir que le flux est suffisamment fort pour entraîner la désagrégation des grains d'indigo Ac. Cela reste vrai pour les expositions à l'ozone. Le brassage de la poudre d'indigo Ac génère en continu de nouvelles surfaces dépourvues d'espèces gazeuses pré-adsorbées. Ces sites, très réactifs, interagissent préférentiellement avec O_3 , entraînant une consommation importante et rapide des molécules gazeuses. Ceci permet d'expliquer le rendement constant proche de 100% durant 14 heures, contrairement à l'indigo K qui n'a pas cette possibilité d'évolution, dont le rendement décroît régulièrement. Une fois la majorité de ces sites d'adsorption consommée par la réaction d'ozonolyse, le rendement décroît alors rapidement pour tendre vers une valeur de l'ordre de 20 % à l'issue de l'expérience. Cette décroissance de rendement met alors en jeu les sites réactionnels où des espèces oxygénées préadsorbées, principalement des molécules de O_2 , entraînent une cinétique de réaction plus lente en raison des processus d'adsorption compétitifs entre O_2 et O_3 .

La texture du matériau joue donc un rôle très important dans la durabilité de filtration en raison de la réactivité forte de l'ozone sur l'indigo. L'évacuation des produits de réaction, telle que l'isatine, doit aussi être prise en compte. Un état de division supérieur favorisera la libération ou la rétention de ces produits. Si le rendement de filtration moyen est une caractéristique intrinsèque qu'il est nécessaire d'étudier, l'étude de son évolution au cours du temps nous fournit des données très précieuses pour la compréhension des processus réactionnels impliqués.

Un des objectifs principaux de notre étude consiste à sélectionner quantitativement les meilleurs matériaux utilisables comme filtre chimique sélectif à l'ozone et présentant une durée de vie optimale. Au-delà de l'application visée, le second objectif de notre étude est l'identification et l'interprétation des réactions qui interviennent lors de la filtration. La connaissance de ces processus réactionnels est primordiale pour une optimisation du matériau et des conditions d'utilisation.

2.3 Mécanismes de filtration de l'ozone

La réaction sélective de l'indigo vis-à-vis de l'ozone, rapportée dans la littérature, a été confirmée par nos mesures dans une large gamme de concentrations (0-850 ppb). Nous avons mis en évidence dans le paragraphe 2.1 que les interactions entre les molécules de NO_2 et les molécules d'indigo correspondent vraisemblablement à une physisorption. Les travaux antérieurs référencés dans la littérature concernant les interactions entre O_3 et l'indigo ou ses dérivés font état de réactions chimiques caractéristiques de la chimisorption [5,24-27].

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

La réactivité chimique forte entre l'indigo et l'ozone a déjà fait l'objet de nombreuses études et a pu être interprétée par une réaction d'ozonolyse qui correspond à la rupture de la double liaison carbone-carbone au centre de l'indigo. Alexy et al. [5] schématise la réaction d'ozonolyse de la molécule d'indigo de la manière suivante (figure 3-27) :

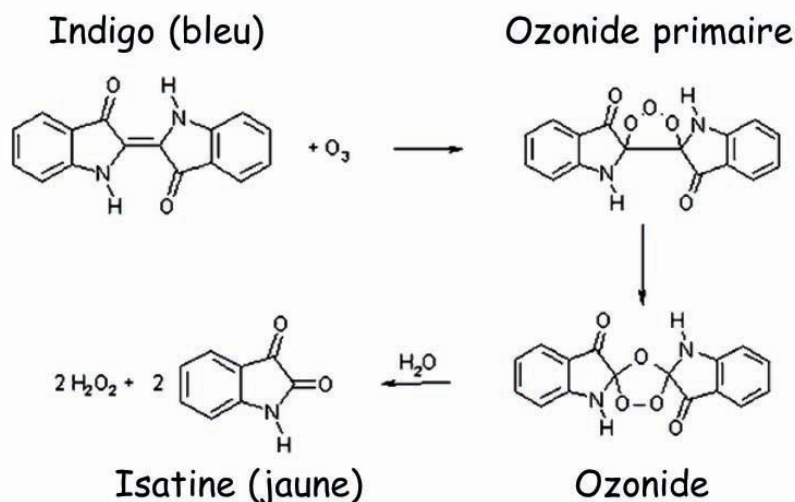


Figure 3-27: Réaction d'ozonolyse de la molécule d'indigo.

L'attaque de la double liaison carbone-carbone centrale par l'ozone donne naissance à un molozonide, ou ozonide primaire par une réaction de cycloaddition 1,3. Ce molozonide, très instable, évolue vers la formation de deux molécules qui interagissent pour donner un ozonide secondaire. La réaction décrite ci-dessus a été découverte par Harries en 1903. Elle a été principalement utilisée pour localiser la position des doubles liaisons des composés éthyléniques dans les molécules organiques. Le mécanisme de la réaction a été proposé par Rudolf Criegee en 1953 [28] (figure 3-28) :

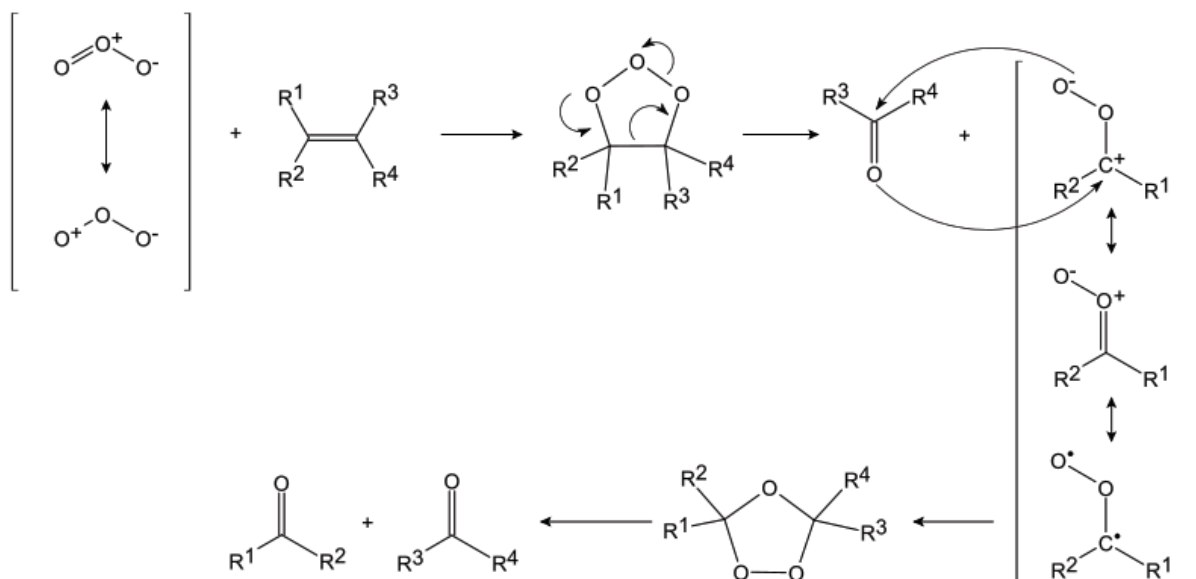


Figure 3-28: Schéma détaillé de la réaction d'ozonolyse d'une double liaison éthylénique en présence d'eau.

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

En milieu anhydre, l'ozonolyse de l'indigo conduit à deux produits de réaction : l'isatine et l'anhydride isatoïque [29,30]. En revanche, en présence d'eau, la réaction conduit à la production de deux molécules d'isatine. Dans le contexte de notre étude, les mesures n'étant pas réalisées en atmosphère complètement dépourvue d'eau, il est vraisemblable d'envisager la seconde réaction. La molécule d'isatine présente une coloration différente de celle de l'indigo. Ainsi, le matériau passe du bleu (indigo) au jaune (isatine) durant la réaction. Ainsi, exploitant les variations colorimétriques de l'indigo exposé à l'ozone, Maruo et al. [25] ont développé un papier détecteur qui se décolore en fonction de la quantité d'ozone avec laquelle il est mis en contact (figure 3-29). Le dispositif montre une sensibilité très intéressante, même à de faibles concentrations et un faible seuil de détection (première décoloration à partir de seulement 129 ppb.h), traduisant la réactivité importante de O_3 avec l'indigo.

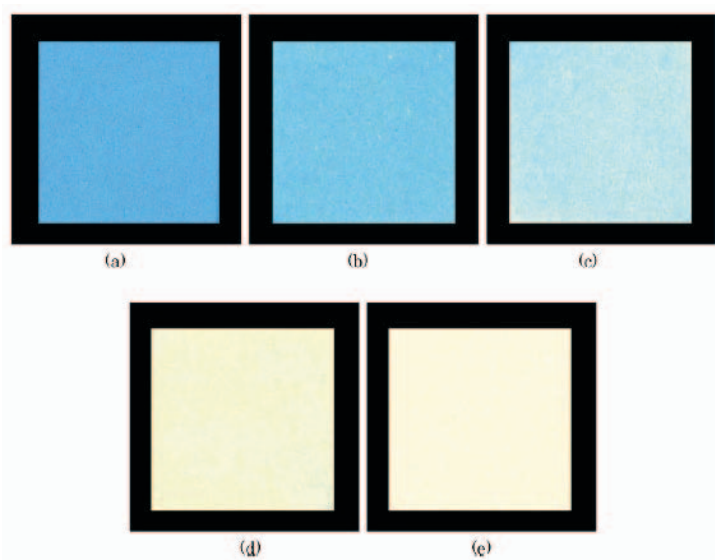


Figure 3-29: Clichés du papier indicateur d'ozone après exposition à une concentration d'ozone variant entre 0 et 640 ppb×h, à 25°C et un taux d'humidité de 60%:
(a) 0 ppb.h, (b) 129 ppb.h, (c) 268 ppb.h, (d) 416 ppb.h et (e) 640 ppb.h.

Si pour Maruo et al., la décoloration de l'indigo imprégné est nettement visible, dans notre étude, la formation d'isatine sur notre composé est plus difficile à observer. Même dans le cas de l'échantillon le plus ozoné, qui est celui dont le rendement de filtration est proche de 20%, nous n'avons pas pu observer de perte de coloration de la poudre. Nous devons avoir recours à des méthodes d'analyses chimiques pertinentes pour déterminer la formation d'isatine sur notre échantillon. Nous venons de voir que la formation d'isatine implique la création d'une double liaison $C=O$. Dans leurs publications, Bigotto et Galasso [31] recensent l'intégralité des bandes d'absorption IR et Raman de l'isatine.

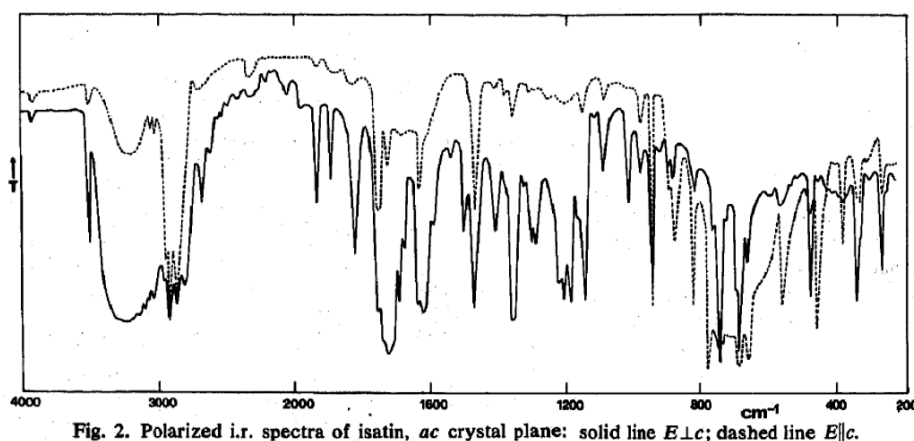


Fig. 2. Polarized i.r. spectra of isatin, ac crystal plane: solid line $E \perp c$; dashed line $E \parallel c$.

Figure 3-30: Spectre infrarouge de la molécule d'isatine obtenue par Bigotto et Galasso en 1979 [31].

La figure 3-30, extraite de leur publication, montre les spectres obtenus lors d'analyses par spectroscopie infrarouge sur des monocristaux d'isatine. Les auteurs ont retenu l'utilisation d'un monocristal pour réaliser une indexation détaillée des modes de vibrations visibles sur les spectres infrarouge et Raman. En accord avec leurs résultats, une étude réalisée par Pârnu et al. [32] rapporte également la présence de deux bandes d'adsorption, à 1730 et 1620 cm^{-1} , correspondantes aux vibrations de valence du groupement carbonyle.

Les analyses réalisées sur les échantillons indigo K initial et fortement ozoné ($37,85 \text{ ppm.h}$) rejoignent les conclusions retenues dans ces deux publications. La figure 3-31 reprend les spectres expérimentaux obtenus pour les échantillons d'indigo K initial et fortement ozoné ($37,85 \text{ ppm.h}$). La comparaison des spectres IR fait apparaître une bande d'absorption supplémentaire à 1732 cm^{-1} , les autres bandes étant peu affectées. Dans ses travaux, Pârnu attribue les bandes d'absorption localisée à 1730 cm^{-1} à la liaison $\text{C}=\text{O}$ située en alpha de la liaison N-H [32]. Cette liaison, inexistante dans la molécule d'indigo, est caractéristique de l'isatine. Par conséquent, cette bande d'adsorption est une signature indéniable de la formation d'isatine.

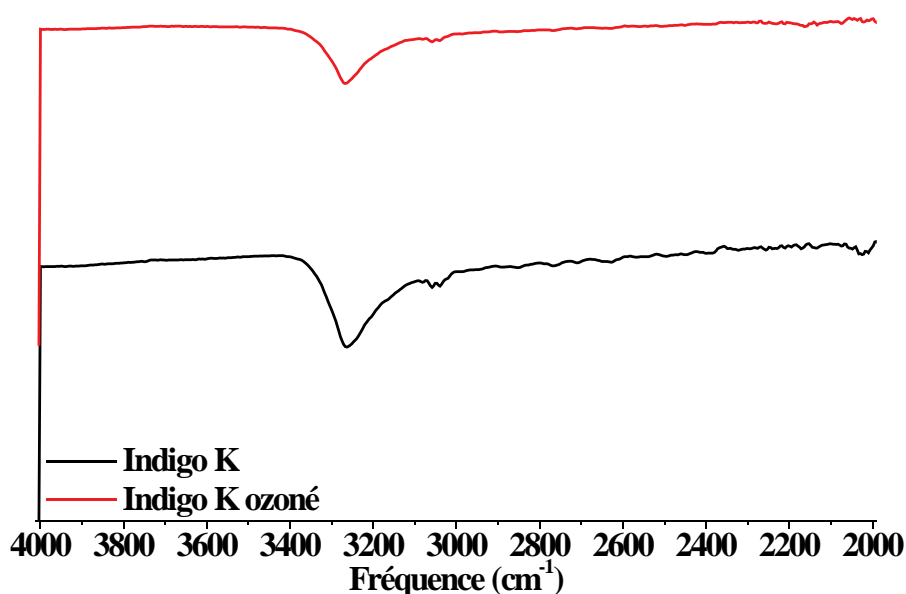


Figure 3-31a: Spectres infrarouge de l'indigo K initial et ozoné : entre $4000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$.

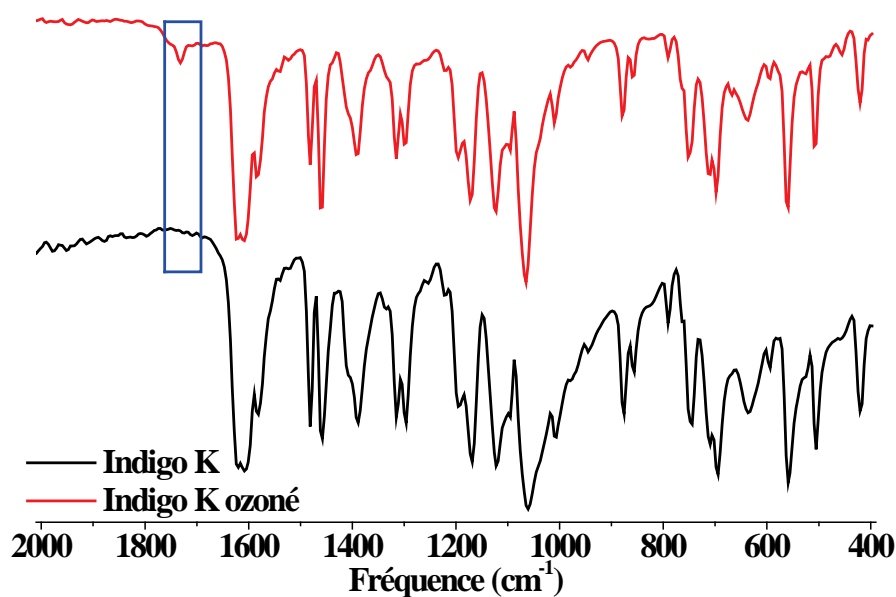


Figure 3-31b : Spectres infrarouge de l'indigo K initial et ozoné : entre 2000-400 cm^{-1} .

De plus, la température de fusion de l'isatine de formule ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$) est comprise entre 473 K [33] et 474.15 K [34]. Une fois formée, ces molécules peu volatiles à température ambiante, doivent très vraisemblablement rester en surface de la poudre l'indigo (certainement par l'intermédiaire d'interactions de type π -stacking). Malgré un rendement de filtration proche de 20 % lorsque l'indigo fortement ozoné a été analysé par spectroscopie IR, la bande de l'isatine est peu intense en comparaison de celles de l'indigo. Ceci implique une consommation partielle de la poudre d'indigo malgré un rendement inférieur à 20%. Néanmoins, la chimie de surface est suffisamment modifiée pour réduire drastiquement l'interaction avec l'ozone dans les conditions de filtration. On peut alors supposer que la surface du matériau a été très altérée mais que le volume n'est que peu modifié chimiquement. Cette hypothèse sera confirmée par la suite, notamment par des études réalisées sur des couches minces.

La figure 3-32 reprend les spectres RPE des échantillons indigo K initial et indigo K fortement ozoné (37,85 ppm.h). Le signal RPE diminue de 55% après ozonation forte en considérant l'intégrale (signal d'absorption). Nous avons montré précédemment que le spectre de l'indigo initial est attribué principalement aux molécules de dioxygène paramagnétiques adsorbées sur sa surface plutôt qu'à des spins électroniques intrinsèques. La diminution du nombre de spins après ozonation traduit donc la diminution importante du nombre d'interactions avec les espèces oxygénées. En tenant compte de la caractérisation par spectroscopie infrarouge montrant une faible évolution chimique, une modification de la chimie de surface et/ou l'encombrement des sites d'adsorption par les produits de la réaction comme l'isatine peut induire un tel effet et explique alors ce résultat.

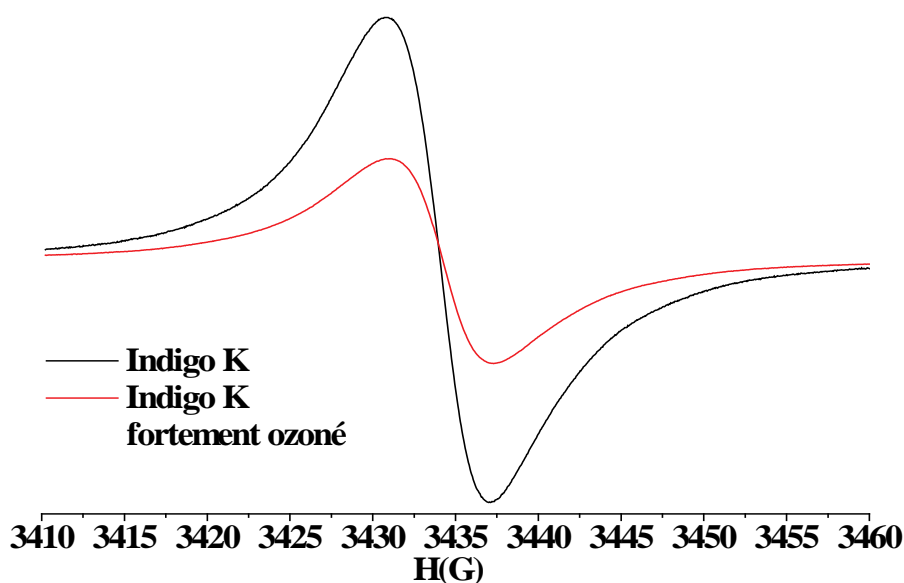


Figure 3-32: Spectres RPE des échantillons d'indigo K initial et fortement ozoné.

Nous venons d'établir que l'ozone réagit avec l'indigo par rupture de sa double liaison centrale. Si la consommation d'indigo était progressive, le rendement de filtration devrait être constant tant que des molécules de réactifs (indigo) sont disponibles. En réalité, le produit de réaction, l'isatine, bloque la surface apparente. Cette "passivation" intervient d'autant plus rapidement que la surface apparente est faible et explique les différences de durabilités obtenues pour l'indigo K et l'indigo Ac. Pour pallier ce problème lié à la morphologie du matériau, nous avons voulu accroître la surface apparente par l'intermédiaire d'une matrice peu dense permettant de disperser des particules d'indigo.

III. Amélioration des potentialités des filtres chimiques à base de matériau organique

Les analyses réalisées sur les deux poudres d'indigo nous ont permis de montrer que, quelle que soit la morphologie adoptée (paillettes ou grains), le matériau reste majoritairement constitué de molécules d'indigo malgré un rendement de filtration à l'ozone inférieur à 20% en fin d'exposition. L'isatine, par formation d'une couche protectrice, étant responsable de la filtration limitée de l'ozone par l'indigo, la surface est prépondérante par rapport au volume pour ce type de filtre. Dans l'objectif de parvenir à une augmentation de la durée de filtration, nous avons utilisé une matrice nanométrique pour réaliser des imprégnations d'indigo à leur surface. Ainsi, notre choix s'est porté sur les nanocarbones, ces matériaux présentant une faible densité, une surface spécifique variable et des propriétés physico-chimiques modulables.

Dans un premier temps, nous avons donc cherché à isoler le meilleur composé nanocarboné permettant d'obtenir une imprégnation maximale. Une étude préliminaire réalisée sur des matériaux présentant des caractéristiques physicochimiques variables doit être menée afin d'étudier le type d'interactions existant entre la matrice et les molécules d'indigo. Dans un second temps, après avoir évalué les hybrides indigo/nanocarbonate à plus haute teneur

en indigo, nous nous sommes attachés à analyser le comportement de ces matériaux vis-à-vis des molécules d'ozone et de dioxyde d'azote.

3.1 Synthèse et caractérisation des matériaux composites

Les nanomatériaux carbonés sont d'excellents candidats en qualité de matrice d'imprégnation pour l'indigo. Lorsque l'on traite de nanomatériaux carbonés, seulement deux types de fonctionnalisations sont envisageables. Le premier entraîne la création d'une liaison covalente par greffage. Le second est assuré par interaction entre les orbitales atomiques $(2p)_z$ des plans de graphène et les orbitales moléculaires π de la molécule cible. Cette interaction physique est appelée π -stacking. Notre composé organique présentant une délocalisation π , le π -stacking est le mode d'interaction le plus probable des nanocarbones avec l'indigo.

3.1.1 Propriétés structurales des matrices nanocarbonées

Afin de vérifier les interactions mises en jeu lors de l'imprégnation de nanomatériaux carbonés par l'indigo, une série d'imprégnation a été réalisée sur des matériaux bruts et d'autres ayant subi des traitements physico-chimiques. Les études ont été menées avec les nanomatériaux suivants : des nanofibres de carbone brutes (CNFs) et traitées par fluoration (CNFs-F), un mélange de nanocônes/nanodisques de carbone bruts (CNDs car les disques représentent 70% en masse) et traités thermiquement à 2700°C pour accroître la graphitisation (CNDs-G). Les traitements chimiques et thermiques ont pour objectif de modifier les propriétés physico-chimiques des échantillons, dissociant ainsi l'influence de la chimie de surface et de l'ordre cristallin. Enfin, pour isoler l'influence de la surface spécifique, un échantillon de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs C100) a été ajouté. L'ensemble des propriétés ayant trait aux nanomatériaux carbonés seront détaillées dans le chapitre IV "Les Matériaux Inorganiques".

Nous définirons ici deux échelles pour classer ces matériaux :

- selon le degré d'ordre (par comparaison des longueurs de cohérence selon les axes a et c) : CNDs traités à 2700°C sous argon ($L_a = 36,5$ nm ; $L_c = 24,0$ nm) > CNFs ayant subi un recuit à 1800°C ($L_a = 27,4$ nm ; $L_c = 11,3$ nm) > CNDs bruts ($L_a = 2,5$ nm ; $L_c = 1,8$ nm).
- selon la surface spécifique : CNFs (19 m².g⁻¹) < CNDs traités à 2700°C (29 m².g⁻¹) < MWCNTs C100 (212 m².g⁻¹).

Enfin, même de faible ampleur, la fluoration sature les sites de surface les plus réactifs et induit un désordre en surface par le changement d'hybridation de sp^2 à sp^3 provoqué par la création de liaisons C-F.

3.1.2 Etude préliminaire : mélange direct par dispersion en milieu liquide

Une étude préliminaire a été réalisée pour évaluer le potentiel d'un mélange d'indigo et d'une matrice nanocarbonée. Plutôt que de réaliser le broyage de masses équivalentes des deux constituants, une voie liquide a été privilégiée afin d'obtenir un mélange intime. Pour

maximiser les interactions avec l'indigo, la matrice carbonée devait présenter une surface spécifique élevée. Le second paramètre essentiel à garder à l'esprit était sa réactivité vis-à-vis des gaz. Par anticipation du chapitre IV, nous pouvons ici annoncer qu'une surface spécifique trop importante induit une filtration des molécules de NO_2 . Le choix pour cette étude s'est porté sur les nanotubes multiparois Cnano, avec une surface spécifique de $182 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, conduisant à un rendement de filtration de seulement $5 \pm 3 \%$ pour NO_2 . La morphologie de l'indigo Ac étant plus évolutive, avec une transformation possible de coques creuses en paillettes, cette source a été choisie.

La poudre d'indigo Ac (100 mg) a tout d'abord été dispersée dans 20 ml d'éthanol, qui ne sert pas ici de solvant mais de dispersant. La dispersion a été sonifiée durant deux minutes avant l'ajout d'une masse équivalente de MWCNTs Cnano. Après sonification durant 10 minutes de la dispersion, l'alcool a ensuite été évaporé par chauffage à 100°C .

La figure 3-33 montre le diffractogramme des rayons X du mélange sec obtenu et la comparaison avec les produits purs. Il peut être décrit comme la superposition des diagrammes de chacun des constituants.

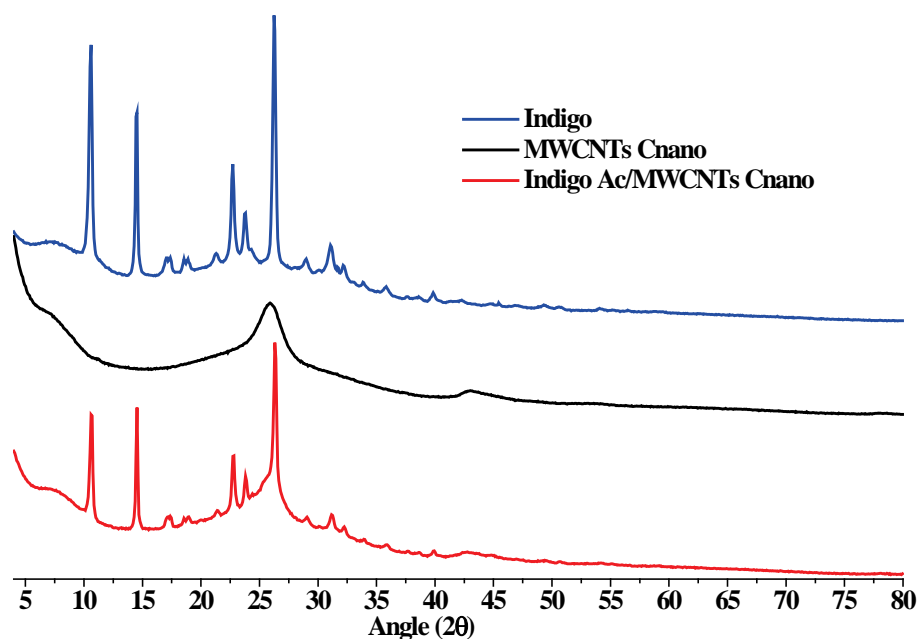


Figure 3-33: Diffractogrammes des échantillons d'indigo Ac, de MWCNTs Cnano et du mélange indigo Ac/MWCNTs Cnano.

Une étude par DRX en température a permis de déterminer la température de sublimation de l'indigo dans le mélange. La valeur est proche de la température obtenue pour le composé seul, c'est-à-dire entre 260 et 270°C . Cela exclue la présence d'interactions fortes qui pourraient déplacer la température de sublimation.

La dispersion d'indigo sur le nanocarbone a été évaluée par microscopie électronique à balayage. La figure 3-34 montre les images MEB de l'échantillon MWCNTs Cnano avant (figures 3-34a et c) et après imprégnation d'indigo (figures 3-34b et d). A faible grossissement, la morphologie des tubes est modifiée. Initialement, les tubes forment des

ballots micrométriques lâchement liés. L'incorporation d'indigo a provoqué l'agglomération de ces ballots pour former des amas de dimensions supérieures (figure 3-34b). On peut noter la présence d'un grand nombre de particules plaquettaires incorporées dans le volume de ces amas. Ces plaquettes d'environ 500 nm de largeur rappellent les formes typiques de l'indigo (figure 3-14). La distribution de ces plaquettes dans l'enchevêtrement des tubes est visible sur la figure 3-34d avec un agrandissement plus fort. Elles sont dispersées de façon aléatoire. De plus, l'aspect cotonneux de la surface des tubes suggère leur recouvrement par l'indigo. La méthode de mélange directe assistée par un liquide dispersant et la sonification semble permettre ce recouvrement des tubes, assimilable à l'adsorption de molécules d'indigo à la surface du carbone, en plus de l'inclusion de plaquettes d'indigo.

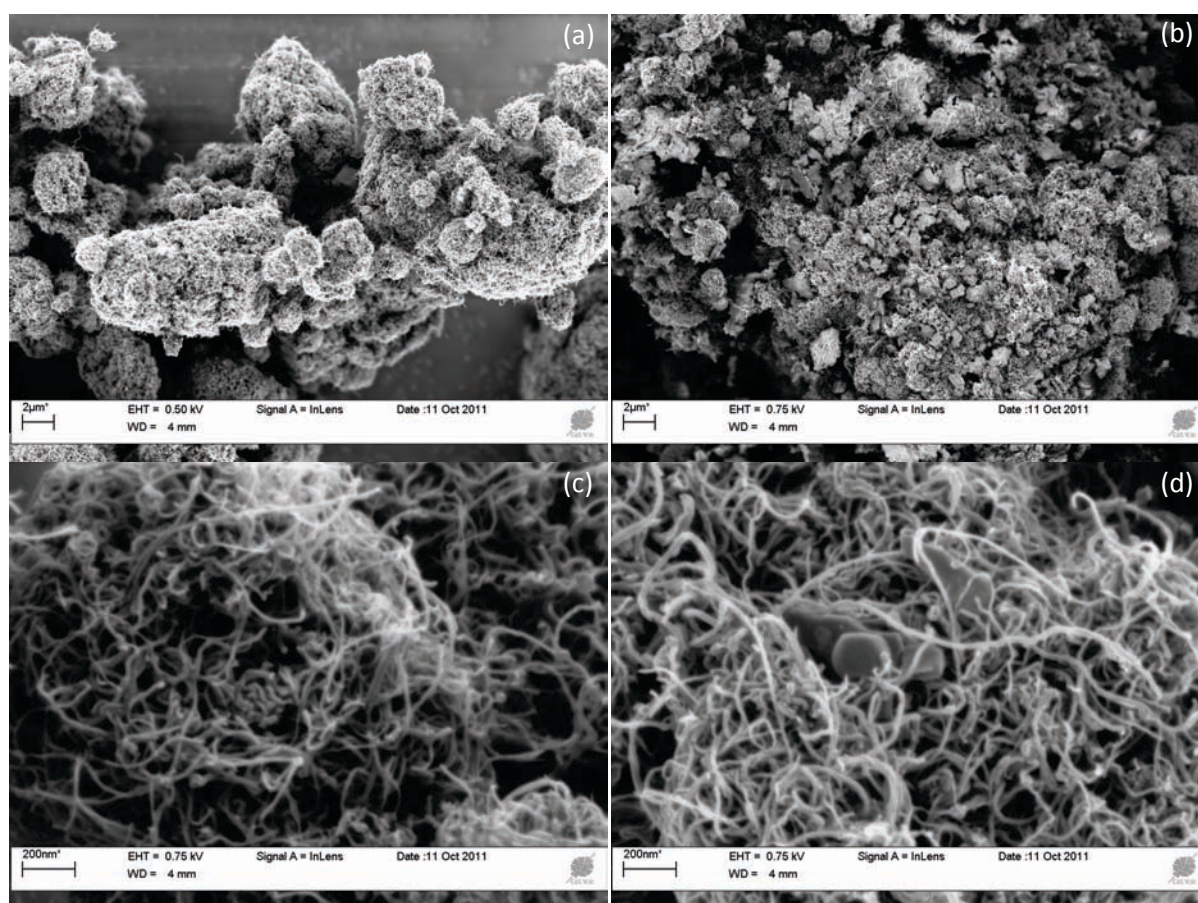


Figure 3-34: Clichés MEB des MWCNTs Cnano avant (a, c) et après (b, d) imprégnation d'indigo : grossis 3000 fois (a, b) et grossis 50000 fois (c, d).

Pour évaluer si cette double dispersion d'indigo, en plaquettes entre les tubes d'une part et adsorbé sur leur surface d'autre part, entraîne un gain de filtration et de durabilité, le mélange a été exposé aux deux gaz oxydants en respectant le protocole expérimental utilisé pour mesurer les capacités de filtration des matériaux.

3.1.3 Exposition du mélange indigo Ac/MWCNTs Cnano aux gaz oxydants

Le mélange indigo Ac/MWCNTs Cnano, ainsi que les deux matériaux initiaux, ont été exposés à des concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote comprises dans la gamme 20-200 ppb. La figure 3-35 reprend les résultats obtenus à l'issue de ces expériences.

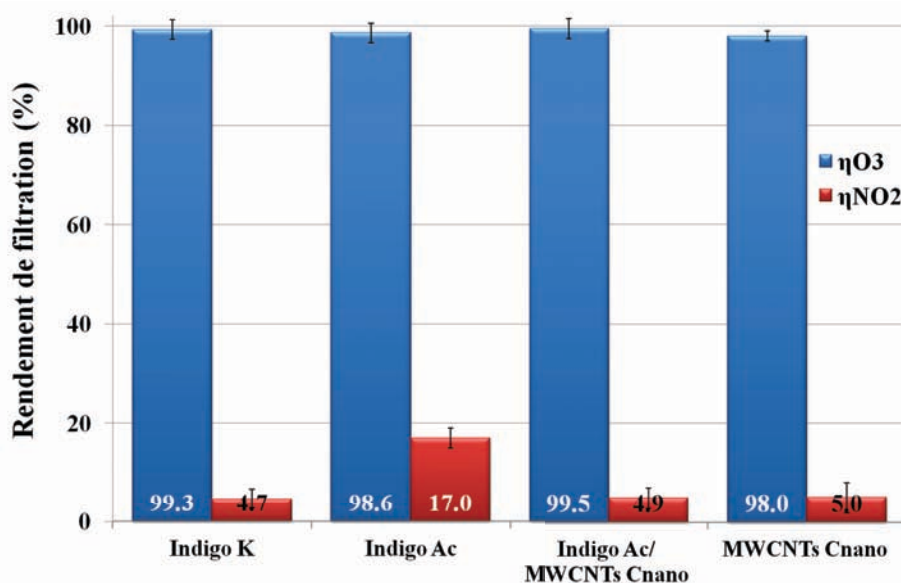


Figure 3-35: Rendements de filtration des indigo Ac et K, des nanotubes de carbone MWCNTs Cnano et du mélange indigo Ac/MWCNTs Cnano

La comparaison des rendements de filtration de l'indigo Ac seul et après dispersion dans la matrice carbonée met en avant une amélioration des caractéristiques de filtration sélective. En effet, l'indigo Ac seul présente un rendement de filtration de NO_2 de 17,0 % et de 98,6 % vis-à-vis de O_3 . Le mélange indigo Ac/MWCNTs Cnano montre des rendements de 4,9 % et 99,5 % respectivement pour NO_2 et O_3 . La faible augmentation de filtration de O_3 montre que la méthode de double dispersion n'altère pas les capacités de filtration de l'indigo Ac. On remarque également une forte diminution des interactions avec NO_2 , puisque le rendement de filtration est divisé par 3,5. Cette baisse s'explique par le changement de morphologie des particules d'indigo observée par microscopie électronique (figure 3-34). En effet, la sonification initiale de l'indigo Ac a permis de casser les coques et la morphologie de l'indigo Ac tend vers celle de l'indigo K ($\eta_{NO_2} = 4,7$ % et $\eta_{O_3} = 99,3$ %).

L'influence de la matrice carbonée sur les résultats de filtration a été caractérisée en exposant un échantillon de MWCNTs Cnano aux deux molécules et en respectant les mêmes schémas d'évolution des concentrations. Les résultats, évoqués dans le point 3.1.2, confirment la faible interaction des nanotubes de carbone avec NO_2 ($\eta_{NO_2} = 5,0$ %) et une réactivité importante vis-à-vis de O_3 ($\eta_{O_3} = 98,0$ %). Pour les deux molécules, les valeurs de rendement étant inférieures à celles mesurées pour le mélange, nous pouvons conclure que les capacités de filtration du mélange correspondent davantage à celles de l'indigo dispersée qu'à celles de la matrice carbonée. Néanmoins, celle-ci n'est pas inerte si elle n'est pas totalement recouverte d'indigo. Il est alors logique que le rendement de filtration de NO_2 se rapproche de celui de l'indigo K (4,7 %). Compte tenu des similitudes entre les indigo Ac après sonification et l'indigo K tant en morphologie qu'en rendement de filtration, nous retiendrons le terme indigo pour nous référer au mélange indigo/MWCNTs Cnano.

La double dispersion d'indigo dans le MWCNTs Cnano entraîne donc une diminution des interactions avec NO_2 sans variation sensible pour l'ozone. Ce résultat prometteur nous a conduits à tester aussi l'exposition sous une forte concentration en ozone, 900 ppb en

moyenne, pour évaluer la durée maximale de filtration. La figure 3-36 regroupe les résultats obtenus pour ces essais de durabilité. Malgré des rendements de filtration de O_3 similaires, les comportements à long terme sont très hétérogènes.

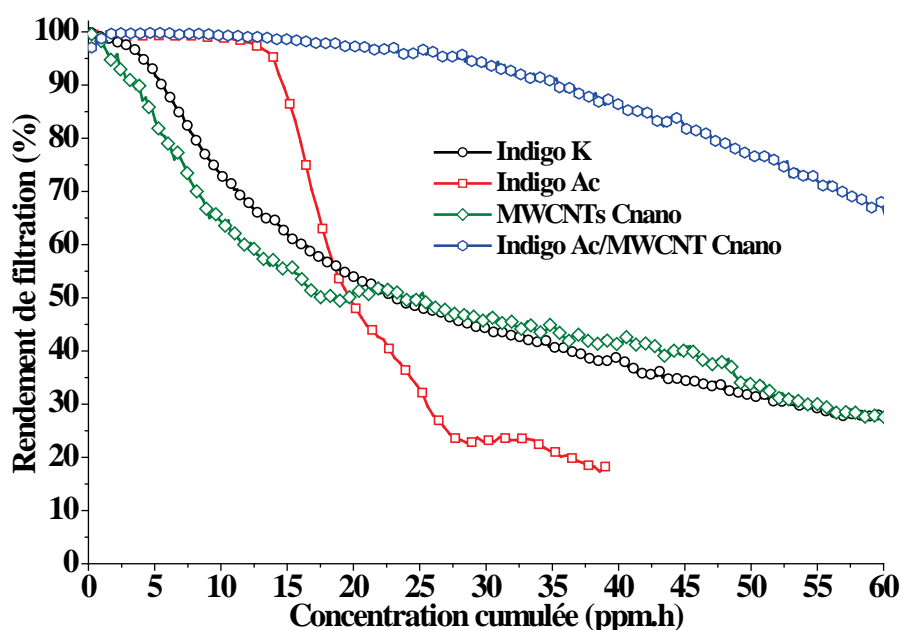


Figure 3-36: Evolution du rendement de filtration en fonction de la concentration cumulée de gaz pour les indigo Ac et K, les nanotubes de carbone MWCNTs Cnano et le mélange indigo/ MWCNTs Cnano.

Dans le point 2.2 nous avons montré que l'indigo Ac présente une durabilité supérieure due à sa morphologie et à son caractère évolutif. La présence d'un palier pour $\eta_{O_3} = 100\%$ suivi par une brusque chute du rendement est caractéristique de ce comportement. En comparaison, le mélange direct présente une décroissance nettement plus lente et par conséquent une durabilité plus importante.

Par analogie avec les essais de durabilité détaillés dans le point 2.2, nous avons fixé une perte de rendement de filtration maximale de 10 %. Le mélange indigo/MWCNTs Cnano atteint alors une valeur de 35,5 ppm.h, tandis que l'indigo Ac ne dépasse pas 14,7 ppm.h. La double dispersion d'indigo dans et sur les nanotubes permet donc une augmentation d'un rapport 2,4. Les mesures réalisées avec le matériau carboné seul indiquent une durabilité de 3,6 ppm.h avec une baisse rapide du rendement de filtration sans palier ; ces faits expérimentaux excluent a priori un effet majoritaire du nanocarbonate. Néanmoins, en fonction de l'épaisseur de la couche d'indigo adsorbée sur la surface carbonée, celle-ci pouvant être mono ou multicouche, il n'est pas exclu qu'une partie de la surface des tubes soit rendue accessible pour l'ozone malgré la présence d'isatine. Ces nouvelles surfaces sont alors réactives vis-à-vis de l'ozone et génèrent un nouveau filtre in situ par sacrifice de l'indigo.

Ces résultats sont encourageants quant à l'intérêt de ce type de matériau bi-composant. Néanmoins, la présence simultanée de particules d'indigo cristallisées entre les tubes et de molécules adsorbées sur leurs surfaces complique singulièrement l'interprétation du gain important constaté. Il est en effet difficile à ce stade d'attribuer ce bénéfice à la présence de plaquettes d'indigo ou aux couches d'indigo adsorbées. Les éléments de réponse à notre

disposition sont les comportements des matériaux purs, MWCNTs Cnano, indigo Ac auquel on ajoute l'indigo K puisque sa morphologie en plaquettes est comparable à l'indigo cristallisé accumulé entre les tubes (figure 3-34). Or, l'évolution du rendement de filtration diffère significativement entre l'indigo K et le mélange indigo/MWCNTs Cnano (figure 3-36) avec une décroissance beaucoup plus rapide pour l'indigo K ($\eta_{10\%} = 5,5\%$). Les contributions des nanotubes rendus accessibles au fur et à mesure de l'exposition et/ou des effets de synergie de l'indigo adsorbé nous semble les plus probables. Afin de trancher entre ces hypothèses, l'adsorption d'indigo sur différents nanocarbones a été étudiée. La quantité d'indigo doit être ajustée pour recouvrir la surface carbonée et cela sans excédant qui risquerait de cristalliser entre les nanocarbones.

3.1.4 Méthodologie d'imprégnation

Notre protocole de synthèse implique la solvation maximale de l'indigo dans un solvant adapté. A ce titre, une étude préliminaire a été réalisée dans le but d'isoler le meilleur solvant de l'indigo parmi les quatre solvants organiques suivants : le diméthylsulfoxyde (DMSO), le méthanol, l'acétone et l'acétonitrile. Le tableau 3-4 regroupe les propriétés physico-chimiques recueillies sur ceux-ci.

Solvants	DMSO	Méthanol	Acétone	Acétonitrile
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	78,13	32,04	58,08	41,05
Température de fusion (°C)	19	-98	-95	-46
Température de vaporisation (°C)	189	65	56	82
Solubilité	- eau -solvants organiques	- eau -solvants organiques	- eau -solvants organiques	- eau -solvants organiques
Densité	1,10	0,79	0,79	0,79
Moment dipolaire (D)	4,06	1,69	2,88	3,93

Tableau 3-4: Propriétés physico-chimiques des quatre solvants étudiés.

Pour chacun des solvants, une solution saturée a été préparée par ajouts successifs d'indigo. De cette façon, nous avons pu déterminer les différentes concentrations de saturation reprise dans le tableau 3-5.

Solvants	DMSO	Méthanol	Acétone	Acétonitrile
Concentration de saturation (mg.l ⁻¹)	70	12	50	30

Tableau 3-5: Concentrations de saturation des solutions d'indigo dans les quatre solvants organiques.

L'analyse des données regroupées dans les tableaux 3-4 et 3-5 nous a permis de désigner l'acétonitrile comme solvant le plus approprié pour notre application. En effet, malgré une concentration de saturation plus importante pour le DMSO (70 mg.l⁻¹), sa

température de vaporisation élevée (189 °C) peut conduire à une modification de la structure de l'indigo. Le méthanol présente les résultats les plus médiocres avec seulement 12 mg.l⁻¹ et a naturellement été éliminé. L'acétone, avec une concentration de saturation de 50 mg.l⁻¹, semblait être le solvant le plus approprié. Cependant, les mesures d'absorbance UV-visible ont mis en avant une courbe d'étalonnage ne respectant pas la loi de Beer-Lambert. Pour un rayonnement monochromatique, cette loi établie une relation de proportionnalité entre la concentration d'une espèce chimique en solution et son absorbance. La solution en question doit néanmoins être homogène et sa concentration doit être faible. La dérive que nous avons pu observer peut donc s'expliquer par une concentration d'indigo trop élevée. Les résultats obtenus pour l'acétonitrile montrent que la courbe d'étalonnage respecte la loi de Beer-Lambert (figure 3-37). De plus, avec une température de vaporisation de 81,6 °C, nous pouvons considérer que l'élimination du solvant n'entraînera aucune modification de la structure carbonée ou de la molécule organique. La concentration maximale d'indigo reste néanmoins faible (30 mg.l⁻¹).

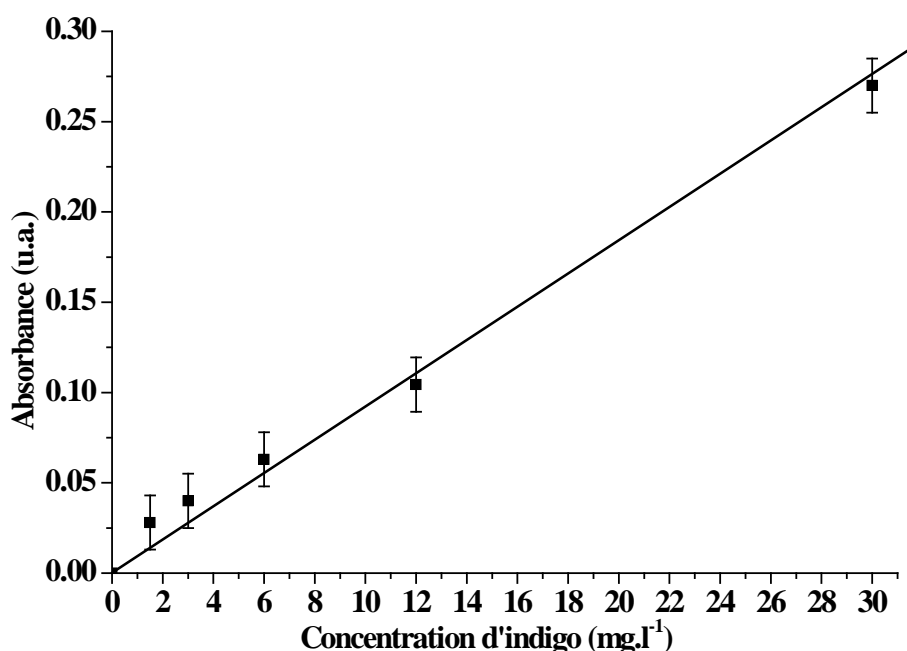


Figure 3-37: Courbe d'étalonnage de la solution d'indigo dans l'acétonitrile.

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées par spectroscopie UV-visible, en déterminant le maximum d'absorbance en fonction de la concentration d'indigo présente dans la solution. Ce maximum d'absorption de la molécule d'indigo dans l'acétonitrile se situe autour de 600 nm (figure 3-38).

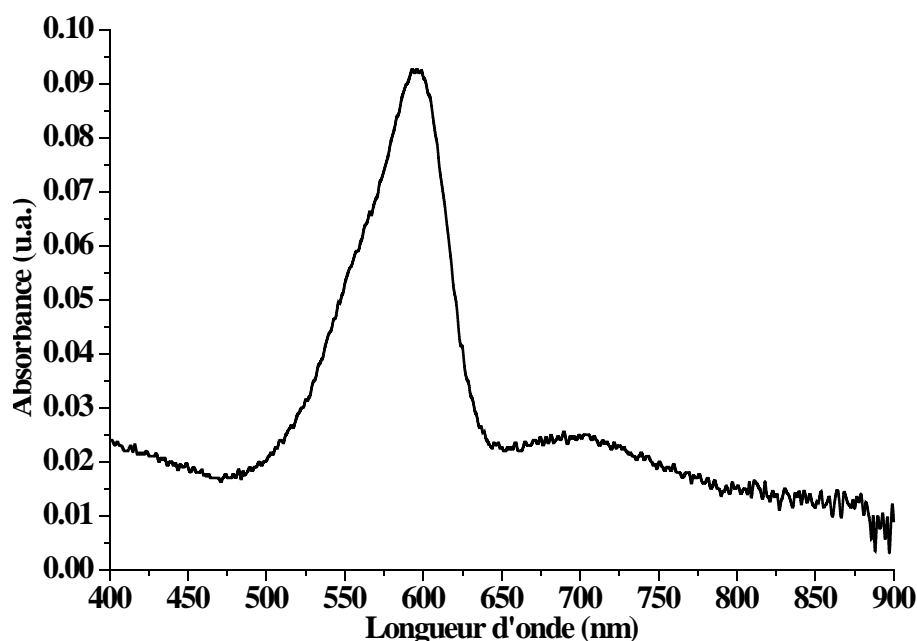


Figure 3-38: Spectre UV-visible de la molécule d'indigo en solution dans l'acétonitrile.

Une première série d'expérimentations a consisté à mélanger une quantité finie (2 mg) de nanomatériaux carbonés avec des solutions d'indigo de différentes concentrations. Après agitation manuelle et décantation des nanocarbones, l'absorbance du liquide surnageant est contrôlée par spectroscopie UV-visible. L'adsorption d'indigo à la surface du carbone induit une décoloration partielle ou totale de la solution. La figure 3-39 montre cette décoloration avec des clichés des solutions d'indigo saturée, diluées à 10 et 20 %, ainsi que de ces mêmes solutions après ajout de CNFs.

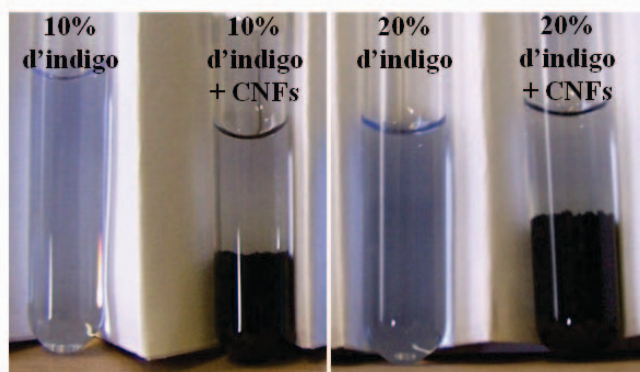


Figure 3-39: Photographie de la solution d'indigo à 10% et 20 %, ainsi que de la même solution après ajout de CNFs.

Le même type d'expérience a été réalisé pour les autres nanomatériaux carbonés. La quantité d'indigo adsorbée à la surface du matériau est déduite des mesures d'absorbance du liquide surnageant en spectroscopie UV-visible. La différence d'absorbance entre la solution de référence (solution saturée en indigo) et le liquide surnageant est caractéristique de la quantité d'indigo adsorbée sur la surface des nanomatériaux carbonés. Cette différence d'absorbance est reportée sur la droite d'étalonnage (figure 3-37) pour estimer la concentration en indigo. Les résultats correspondants aux essais réalisés sur les CNFs, CNDs et les MWCNTs C100 sont regroupés dans le tableau 3-6.

Composé carboné	Solution	Concentration solution de départ (mg.l ⁻¹)	Concentration d'indigo absorbé (mg.l ⁻¹)
CNFs	5% indigo	1,5	1,35
	10% indigo	3,0	2,38
	20% indigo	6,0	2,90
	40% indigo	12,0	4,09
	Sat- indigo	30,0	4,87
CNDs	5% indigo	1,5	0,42
	10% indigo	3,0	1,05
	20% indigo	6,0	1,57
	40% indigo	12,0	3,20
	Sat- indigo	30,0	6,35
MWCNTs C100	5% indigo	1,5	1,50
	10% indigo	3,0	3,00
	20% indigo	6,0	6,00
	40% indigo	12,0	12,00
	Sat- indigo	30,0	30,00

Tableau 3-6: Concentrations déduites des absorbances à 600 nm des différentes solutions indigo/nanocarbone préparées dans l'acétonitrile.

Cette série d'expériences préliminaires sur les nanocarbone bruts, nous a permis de développer un protocole permettant de saturer la surface d'un nanomatériau carboné par des molécules d'indigo. Ce protocole comprend trois étapes :

- le nanocarbone (environ 2 mg) est mélangé à 4 ml de la solution d'acétonitrile saturée en indigo (figure 3-40a),
- le mélange est placé dans un bain ultrason durant 10 minutes (figure 3-40b),
- la solution obtenue est laissée au repos jusqu'à décantation totale des nanocarbone (figure 3-40c).

Le liquide surnageant est alors prélevé et la teneur en indigo est évaluée de la même façon que précédemment. Si l'absorbance est nulle, 2 ml de la solution saturée en indigo sont ajoutés. Ce procédé est reproduit jusqu'à saturation des nanocarbone, correspondant à la conservation de la coloration du liquide surnageant et donc de la réponse de l'indigo en spectroscopie UV-visible. Puisque le volume total de solution saturée utilisée est connu, nous pouvons calculer les masses d'indigo adsorbées en fonction du nombre d'ajouts. La masse totale d'indigo absorbée correspond ainsi à la somme de l'ensemble des masses d'indigo ajoutées à chaque étape.

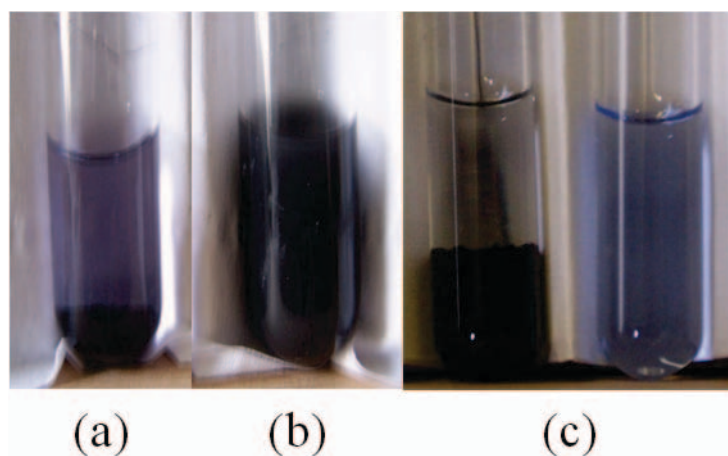


Figure 3-40: Photographie du mélange indigo/nanocarbone (a), après sonification (b) et décoloration de la solution d'acétonitrile saturée en indigo (c).

En respectant ce protocole expérimental, nous avons réalisé l'imprégnation des différents nanomatériaux cités dans le point 3.1.1. La figure 3-41 reproduit les quantités d'indigo adsorbées par gramme de carbone par les cinq nanomatériaux carbonés, rapportées à un gramme de produit :

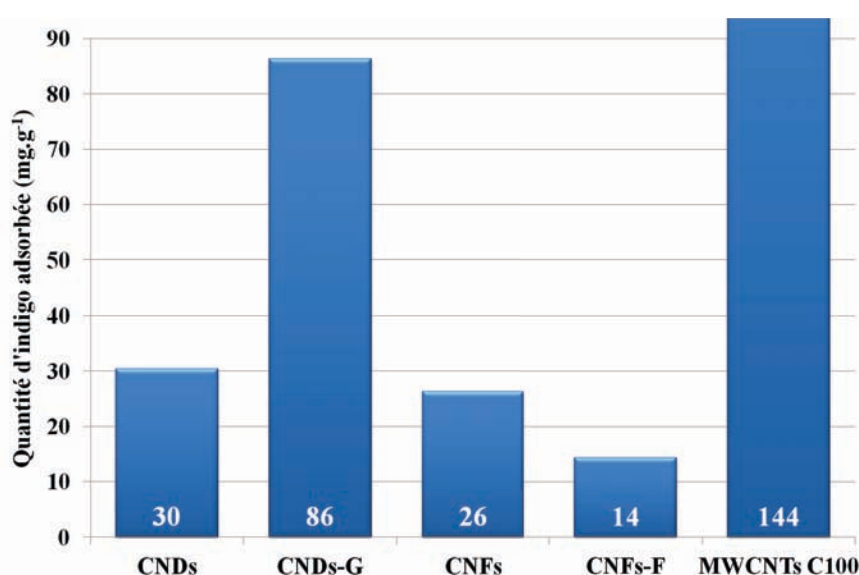


Figure 3-41: Quantités d'indigo adsorbé par les nanomatériaux carbonés en mg.g⁻¹.

En comparant les concentrations d'indigo maximales adsorbées sur les composés, trois phénomènes peuvent être mis en évidence :

- la concentration d'indigo adsorbée est directement liée à la surface spécifique développée par le matériau. La concentration maximale est 144 mg d'indigo par gramme de nanocarbone. Elle a été mesurée pour les nanotubes MWCNTs C100, de surface spécifique égale à 215 m².g⁻¹,
- la graphitisation induite par le traitement thermique augmente également les capacités d'adsorption d'indigo. La graphitisation des nanocônes/nanodisques provoque une augmentation de la concentration de 30 à 86 mg par gramme de nanocarbone,

- enfin, les traitements chimiques, en modifiant la chimie de surface du matériau (création de liaisons C-F) et en induisant un désordre de surface, diminuent la quantité maximale d'indigo imprégnée.

Ces trois remarques abondent dans le sens d'une fonctionnalisation par π -stacking. En effet, une grande surface spécifique et un haut degré de graphitisation impliquent une structure carbonée présentant une majorité de liaisons π délocalisées et disponibles. La modification de la chimie de surface, quant à elle, perturbe la délocalisation π des plans de graphène par la présence de carbones sp^3 .

La suite de l'étude se focalisera sur les hybrides les plus concentrés en indigo, à savoir le mélange nanocônes/nanodisques graphitisés et les nanotubes MWCNTs C100.

3.1.5 Caractérisation des matériaux composites

Aucune des caractérisations à l'échelle macroscopique n'a permis de mettre en évidence la présence d'indigo déposé sur les nanodisques/nanocônes ou les nanotubes. La taille des particules n'est pas suffisante pour diffracter les rayons X et les modes de vibrations D et G typiques du carbone, dans les conditions de résonance avec un laser à 514 nm, dominant le spectre Raman. De plus, la faible quantité d'indigo ne favorise pas l'observation ni en Raman, ni en spectroscopie IR. Nous avons donc eu recours à l'imagerie MEB pour prouver la présence d'indigo sur le nanocarbone.

Malgré une surface spécifique relativement faible, $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, les CNDs-G présentent la seconde concentration d'indigo adsorbée la plus forte. La figure 3-42 montre les images MEB du mélange nanocônes/nanodisques de carbone graphitisés, CNDs-G, avant (figure 3-42a) et après imprégnation d'indigo (figures 3-42b, c et d). On constate la présence d'un grand nombre d'amas de petite dimension (de l'ordre de 20 nm) sur la surface. L'utilisation de l'acétonitrile a permis de dissocier les grains d'indigo, offrant ainsi la possibilité de réaliser un dépôt d'indigo à la surface des CNDs.

La présence de particules nanométriques attribuée à de l'indigo, par comparaison aux disques vierges, a été confirmée par microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy). Les dimensions des disques avec un diamètre moyen de $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ facilitent l'observation AFM (figure 3-43). Des particules pseudo-sphériques de diamètres variables recouvrent la surface des disques. Un aspect cotonneux est aussi observé tant en AFM qu'en MEB.

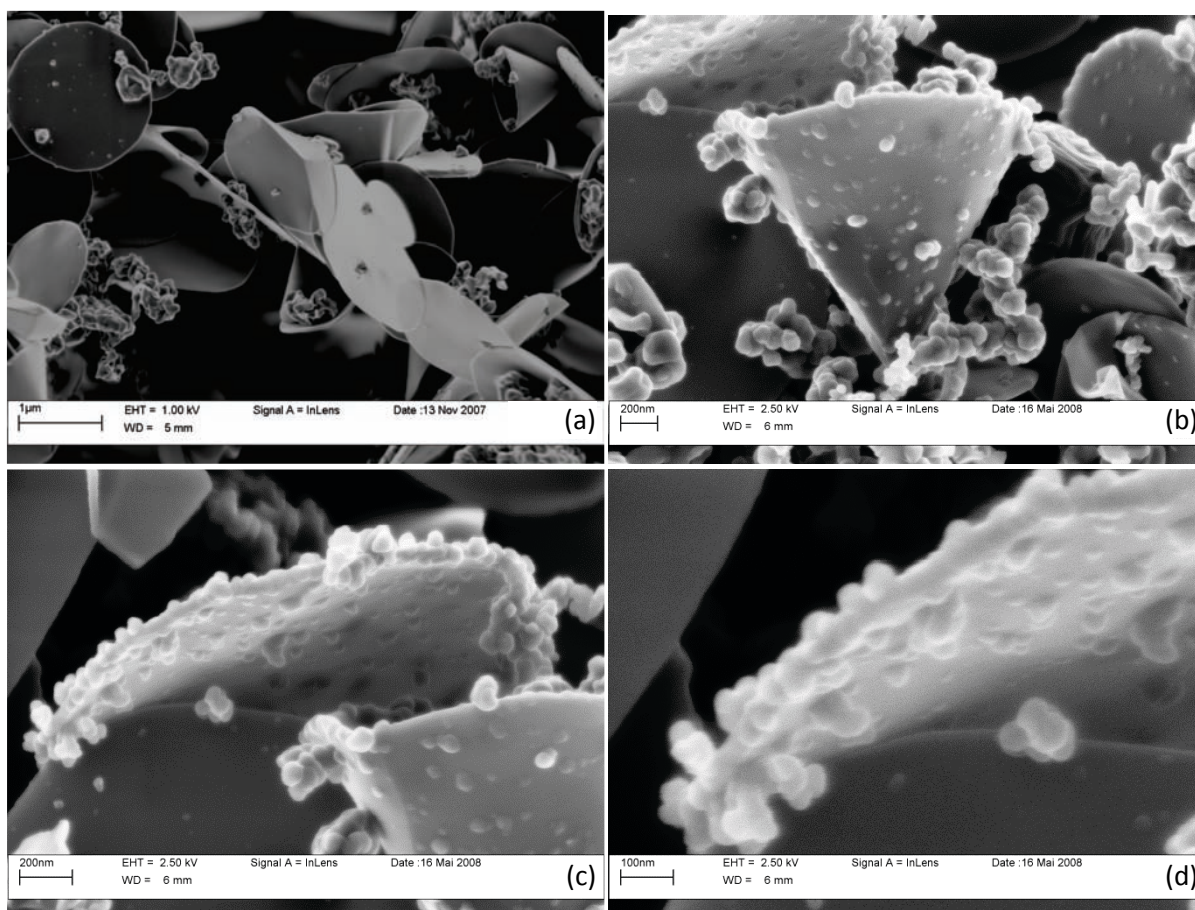


Figure 3-42: Clichés MEB des CNDs-G avant (a) et après imprégnation (b, c et d).

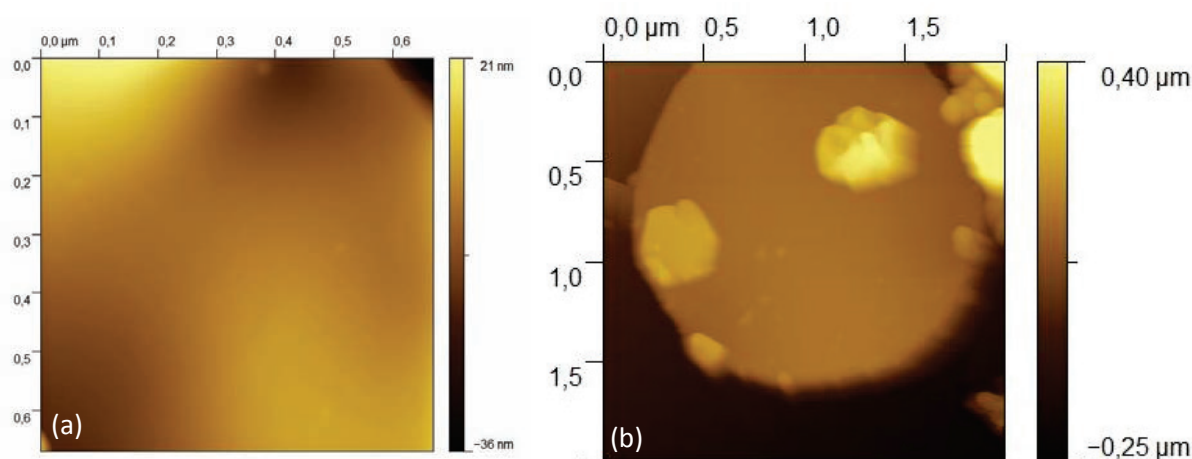


Figure 3-43: Images AFM des CNDs (a) et des CNDs imprégnés d'indigo (b).

La forme ainsi que la répartition des nanoparticules d'indigo confirment que les interactions existant entre les nanomatériaux carbonés et l'indigo impliquent le π -stacking. Une telle répartition à l'échelle nanométrique est prometteuse quant à la capacité de filtration de ces matériaux hybrides. En palliant les problèmes liés à la morphologie, l'alliance de la faible densité de la matrice inorganique avec une dispersion de particules nanométriques d'indigo, doit favoriser la surface d'échange entre les gaz et le matériau hybride, et ainsi d'en augmenter le rendement et la durabilité.

Grâce à la connaissance des concentrations de saturation, environ 100 mg d'hybrides indigo/nanocarbone pour le mélange nanodisques/nanocônes et les nanotubes de carbone multiparois C100 ont été préparés pour l'évaluation des capacités de filtration.

3.2 Expositions des matériaux hybrides aux gaz cibles

En tirant profit de la délocalisation électronique à la fois dans les nanomatériaux carbonés et dans la molécule d'indigo, des hybrides indigo/nanocarbones ont été synthétisés. Nous devons maintenant nous assurer que la dispersion et l'imprégnation d'indigo ont permis d'améliorer les capacités de filtration. Pour cela, ces hybrides ont été exposés aux deux gaz oxydants en respectant le protocole expérimental utilisé pour mesurer les capacités de filtration des matériaux. Ainsi, chaque échantillon a été exposé à des concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote comprises dans la gamme 20-200 ppb. La figure 3-44 reprend les résultats obtenus à l'issue de ces expériences.

Par anticipation du chapitre suivant, qui développera les capacités de filtration des nanocarbones, c'est-à-dire de la matrice carbonée individuelle, chaque hybride est comparé aux nanomatériaux carbonés vierges (CNDs-G et MWCNTs C100), qui servent ici de référence.

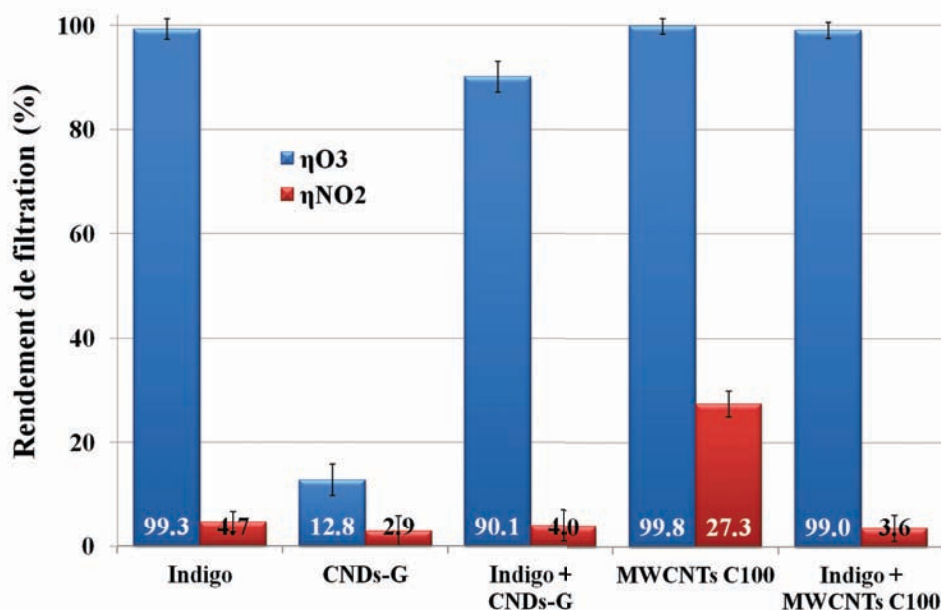


Figure 3-44: Rendements de filtration des nanocomposites hybrides.

Comme le montre l'histogramme de la figure 3-44, le matériau carboné ne joue pas seulement le rôle de matrice d'adsorption. Leur présence provoque des modifications des capacités de filtration de l'indigo. Dans le cas d'une matrice développant une grande surface spécifique, les MWCNTs C100, l'influence des nanotubes de carbone reste faible. En comparaison avec les résultats obtenus pour l'indigo seul, le composite présente des rendements identiques : $\eta_{O_3} = 99,3 \%$ et $\eta_{NO_2} = 4,7 \%$ pour l'indigo et $\eta_{O_3} = 99,0 \%$ et $\eta_{NO_2} = 3,6 \%$ pour les MWCNTs C100 imprégnés. Cela indique que malgré l'utilisation d'une partie des électrons π de l'indigo dans l'interaction par π -stacking, la réactivité de cette

molécule n'est pas affectée. On note également une nette diminution des interactions du nanocarbone avec NO_2 . En effet, leur rendement de filtration initial est divisé par 7 après imprégnation de molécules d'indigo ($\eta_{\text{NO}_2} = 27,3 \%$ pour les MWCNTs C100 et $\eta_{\text{NO}_2} = 3,6 \%$ pour les MWCNTs C100 imprégnés).

L'utilisation du mélange nanocônes/nanodisques graphitisés, qui présente le second meilleur taux d'adsorption d'indigo, entraîne quant à lui, une faible diminution du rendement de filtration de O_3 ($\eta_{\text{O}_3} = 99,3 \%$ et $\eta_{\text{NO}_2} = 4,7 \%$ pour l'indigo et $\eta_{\text{O}_3} = 90,1 \%$ et $\eta_{\text{NO}_2} = 2,9 \%$ pour les CNDs-G imprégnés). Ceci est dû à une disponibilité moins importante des électrons π de l'indigo. En effet, la nature graphitisée des CNDs-G implique une grande quantité d'électrons π disponibles pour des interactions par π -stacking. De ce fait, les électrons engagés dans les interactions avec la matrice carbonée ne peuvent réagir avec les molécules d'indigo. Il est important de noter que l'indigo joue néanmoins son rôle de filtre à ozone, puisque, en comparaison avec la matrice carbonée vierge, le rendement de filtration est multiplié par 7.

L'utilisation de nanostructures carbonées peu denses comme matrice d'imprégnation permet donc de faciliter la diffusion du flux gazeux dans le matériau pulvérulent. Les essais réalisés sur les matériaux ayant subi des traitements physico-chimiques ont démontré que l'interaction entre le matériau carboné et l'indigo s'opère par π -stacking. Les résultats montrent que même une nanostructure carbonée, initialement dépourvue de capacité de filtration, peut être utilisée comme matrice d'imprégnation pour les molécules d'indigo et constituer ainsi un filtre performant.

Une seconde solution a été envisagée pour palier les problèmes de morphologie inhérente aux poudres. Outre les avantages que présente l'indigo (réactivité sélective avec l' O_3 , grande durée de vie, non toxicité), sa faible température de sublimation permet d'envisager la réalisation de filtres sélectifs à l'ozone sous forme de couches minces par sublimation et l'intégration directe à des structures sensibles aux gaz. Expérimentalement la température de sublimation de l'indigo K à pression atmosphérique a été mesurée à $280 \pm 5^\circ\text{C}$ et celle de l'indigo Ac égale à $260 \pm 5^\circ\text{C}$. Si la réalisation des couches minces d'indigo élimine les problèmes liés à l'utilisation de poudres et ouvre les perspectives de l'intégrabilité de couches filtrantes sur des structures capteurs à semi-conducteur, il convient de s'assurer que le matériau n'est pas déstructuré par la méthode de dépôt et qu'il conserve sa sélectivité.

IV. Caractérisations et potentialités des couches minces d'indigo

Une des méthodes la plus évidente pour réaliser des couches minces est l'évaporation thermique par sublimation. Elle n'implique pas l'utilisation de solvants, ne nécessite pas de purification du produit obtenu et permet de réaliser des épaisseurs contrôlées allant de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique à des vitesses de dépôts maîtrisées. L'objectif final est de développer une structure intégrée associant deux couches minces : la première constituée du matériau sensible et la seconde du matériau filtrant. Pour cela, nous devons nous assurer de la robustesse du matériau filtrant vis-à-vis de la technique de dépôt

envisagée (non-destruction moléculaire par la sublimation) et du caractère isolant électrique des couches minces réalisées afin de ne pas court-circuiter l'élément sensible de la structure capteur.

4.1 Composition et morphologie

Dans le processus de dépôt, les molécules d'indigo sont portées à haute température pour parvenir à la sublimation du matériau. Il faut donc s'assurer que la composition chimique de la couche mince après le dépôt est similaire au produit initial. Pour démontrer que le traitement thermique n'engendre aucune déstructuration moléculaire, des spectres infrarouges de la poudre d'indigo et de deux couches minces d'épaisseur 50 et 100 nm ont été enregistrés en mode transmission. Pour cela, les dépôts ont été réalisés sur support de silicium transparent au rayonnement infrarouge. Les spectres infrarouges obtenus sont représentés sur la figure 3-45.

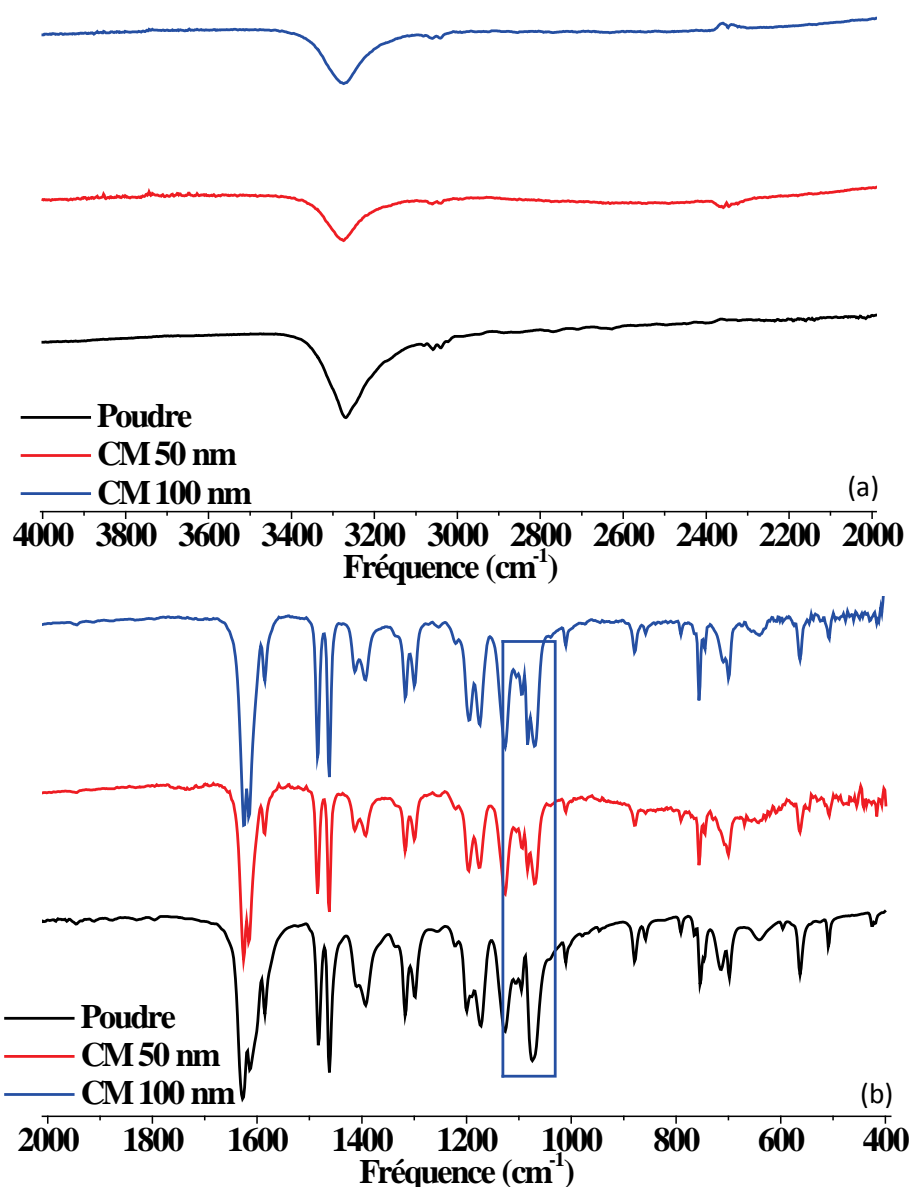


Figure 3-45: Spectre FT-IR de la poudre d'indigo et de deux couches minces de 50 et 100 nm d'épaisseur entre 4000 et 2000 cm⁻¹ (a) et entre 2000-400 cm⁻¹ (b).

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

La seule différence significative est une variation de l'intensité de la bande d'absorption située entre 1060 et 1100 cm^{-1} , région correspondant aux liaisons carbone-oxygène. Cette augmentation d'intensité peut être attribuée à l'oxydation de surface non-intentionnelle post-évaporation de la couche mince lors de sa mise sous atmosphère et avant analyse FT-IR. Hormis cette modification, aucun changement dans les spectres IR n'a été observé.

Pour confirmer l'inertie chimique de la méthode de dépôt, nous avons mené une étude par mesure XPS. Le spectre XPS de la couche mince de 50 nm d'épaisseur (figure 3-46), focalisé sur la raie C1s à l'aide d'une source $\text{Mg K}\alpha$ calibrée à 1253,6 eV, permet de déduire une composition chimique identique à celle de la molécule d'indigo. Les données extraites de la figure 3-46 sont regroupées dans le tableau 3-7

Couche minces d'indigo	C (%)	O (%)	N (%)
Données théoriques	80	10	10
Données expérimentales	85	7	8

Tableau 3-7: Composition chimique de la couche mince d'indigo.

Les mesures par XPS et FT-IR permettent d'affirmer que la structure chimique de l'indigo n'est pas dégradée lors de sa sublimation.

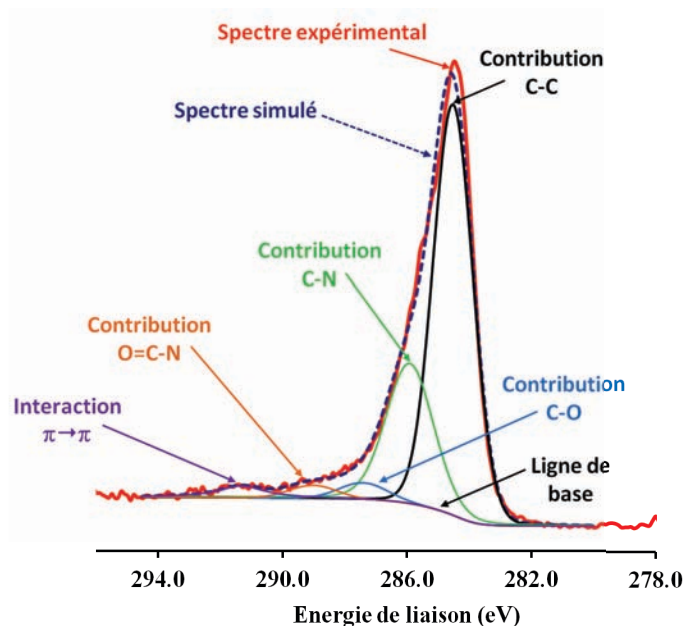


Figure 3-46: Spectre XPS d'une couche mince d'indigo (50 nm d'épaisseur) : source $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV), raie C_{1s} .

Il faut maintenant vérifier l'homogénéité de celle-ci, notamment en termes de rugosité. Pour cela nous avons eu recours à des mesures MEB et AFM. La figure 3-47 reprend les clichés MEB (a) et AFM (b) réalisés sur une couche mince d'indigo de 50 nm d'épaisseur.

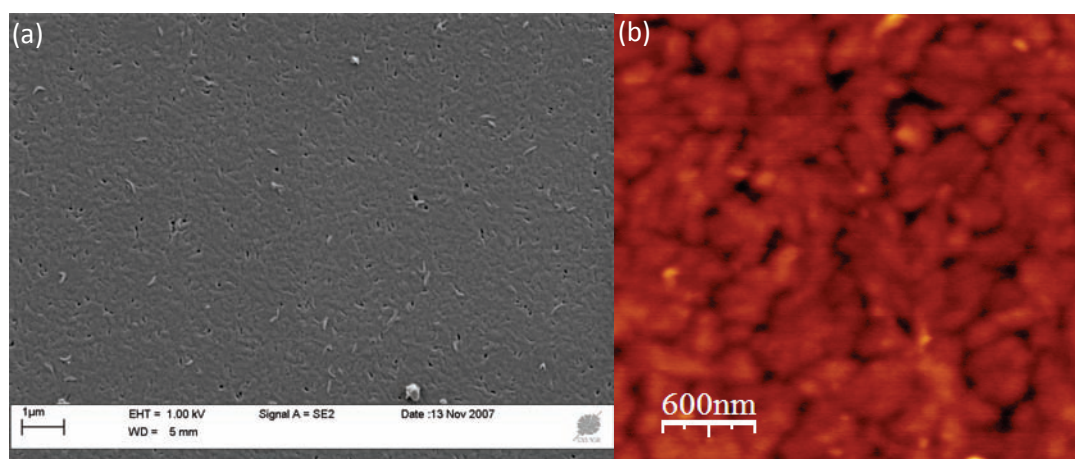


Figure 3-47: Images MEB (a) et AFM (b) de la couche mince d'indigo de 50 nm d'épaisseur.

Les mesures effectuées sur le cliché AFM nous renseignent sur la taille des grains ainsi que sur la rugosité de surface (RMS pour Root Mean Square) (figure 3-48).

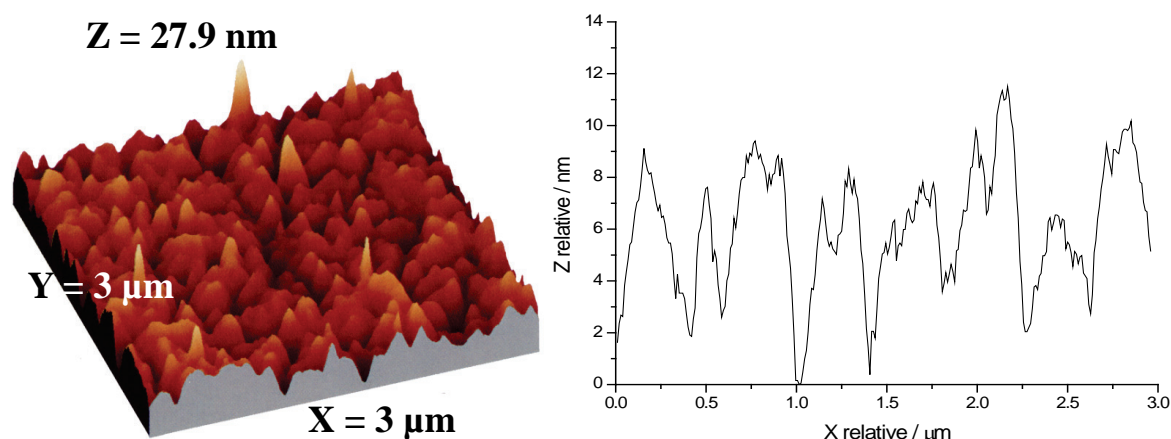


Figure 3-48: Profil AFM d'une couche mince d'indigo de 50 nm d'épaisseur.

La couche mince présente une rugosité pic-creux d'environ 8-10 nm et une rugosité moyenne de l'ordre de 2,8 nm pour des tailles de grains allant de 200 à 250 nm. L'ensemble des analyses effectuées sur les couches d'indigo ont permis de vérifier l'homogénéité de notre dépôt. L'évaporation thermique par sublimation n'entraîne aucune modification chimique du matériau et permet d'obtenir des films minces homogènes.

4.2 Caractérisations électriques

Le dispositif final envisagé intégrera une couche filtrante d'indigo déposée sur une couche sensible composée de phtalocyanine de cuivre. La faible conductivité électronique de la phtalocyanine de cuivre employée comme matériau sensible oblige à utiliser un matériau filtrant très isolant afin que le filtre intégré ne provoque pas le court-circuit de la couche sensible ou une profonde modification de ses propriétés électroniques. Pour déterminer le caractère électronique de la couche mince d'indigo, différentes mesures électriques ont donc été effectuées: mesures de résistance, caractéristiques courant-tension ($I(V)$), caractéristiques capacités tension ($C(V)$).

Les mesures de capacité-tension ont permis de confirmer le comportement isolant de la couche filtrante. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre (HP/Agilent, modèle 4192A) à une fréquence moyenne de 1MHz, pour une tension alternative d'une amplitude de 25 mV et une variation de courant continu de -10 V à 10 V dans une cellule de mesure obscure, à pression atmosphérique et à température ambiante. Quelles que soient la tension appliquée et l'épaisseur des couches minces testées, la valeur de la capacité reste constante et identique à celle du substrat sans dépôt. Pour mettre en évidence un éventuel comportement semi-conducteur, des caractéristiques capacité/tension ont été effectuées à différentes températures, allant de 300 à 400 K. Aucune variation de capacité n'a été relevée. L'indigo, avec sa très faible conductivité électrique, ne présente aucun risque de court-circuit pour la couche sensible, même pour des matériaux comme les phtalocyanines qui présentent également de très faibles conductivités ($\sigma_{\text{indigo}} \gg \sigma_{\text{phtalo}}$). L'indigo a donc toutes les caractéristiques d'un matériau électriquement isolant

Compte tenu de ces observations sur les propriétés électriques des couches minces d'indigo et sur les propriétés structurales obtenues par AFM, une structure combinant la sélectivité partielle des phtalocyanines vis-à-vis des gaz oxydants, O_3 et NO_2 [35-37] et la filtration sélective de l'ozone par l'indigo mise en évidence dans ce chapitre est prometteuse. L'étude des potentialités de mesures sélectives du NO_2 en basse concentration dans l'atmosphère grâce à un tel microcapteur à filtre intégré fera l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit.

4.3 Caractérisation physico-chimique des couches minces ozonées

La nature des processus réactionnels mis en jeu au sein de la couche filtrante intégrée doit également être confirmée. Pour cela, nous avons réalisé des couches minces d'indigo de deux épaisseurs : 50 et 100 nm. Elles ont ensuite été exposées à une concentration de 800 ppb en NO_2 et O_3 sur une période de 60 heures afin de favoriser les réactions irréversibles entre gaz et matériau et d'effectuer un vieillissement accéléré des échantillons. Pour identifier les mécanismes, nous avons eu recours à des analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR) et de photoélectron (XPS). Les changements de morphologie superficielle des couches minces exposées aux gaz ont été observés à l'aide de techniques de microscopie (MEB et AFM).

Il est important de noter que nous n'avons observé aucune modification irréversible des couches minces suite à leurs expositions au NO_2 , que ce soit du point de vue physique ou chimique. Les morphologies des couches minces, leur rugosité moyenne ou leur rugosité "pic-creux" restent inchangées, comme l'ont montré les images MEB et AFM. Les propriétés électriques ne sont pas modifiées puisque la conductivité électrique des couches d'indigo n'est pas corrélée aux variations de concentration en gaz. De plus, l'exposition au NO_2 n'entraîne aucune modification des liaisons chimiques, comme l'atteste les résultats des analyses FT-IR et XPS (mêmes liaisons et compositions chimiques avant et après exposition). Enfin, la diffusion des molécules de dioxyde d'azote au travers de la couche filtrante n'entraîne aucune modification des molécules d'indigo, ni de leur organisation. Cette inertie

démontre que les processus mis en jeu dans les interactions entre NO_2 et indigo sont très faibles ou parfaitement réversibles et s'appuient sur des phénomènes de physisorption.

Concernant la molécule d'ozone, les analyses par spectroscopie infrarouge des couches minces exposées à O_3 mettent en évidence la présence d'une bande d'absorption à 1732 cm^{-1} . Dans le point 2.3 "Mécanismes de filtration de l'ozone", nous avons attribué cette bande particulière à la formation de molécules d'isatine, produit par la réaction d'ozonolyse de la molécule d'indigo. Cette similitude atteste que la couche mince d'indigo réagit de la même façon que le matériau pulvérulent confiné dans la cellule d'exposition. L'intensité de cette bande demeure cependant réduite par comparaison avec le reste du spectre, ce qui laisse penser que l'intégralité du matériau n'est pas en interaction avec les molécules d'ozone.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des analyses de la composition chimique par XPS. Les mesures comparatives effectuées sur les couches minces exposées et non exposées, ont permis de confirmer la réaction d'ozonolyse. La figure 3-49 représente la déconvolution des spectres XPS de la couche mince d'indigo d'épaisseur 50 nm, avant (figure 3-49a) et après ozonation (figure 3-49b). La déconvolution du spectre expérimental, en particulier de la raie C_{1s} , révèlent une contribution des liaisons $\text{C}=\text{O}$ deux fois plus importante pour les couches ayant été exposées aux molécules d'ozone.

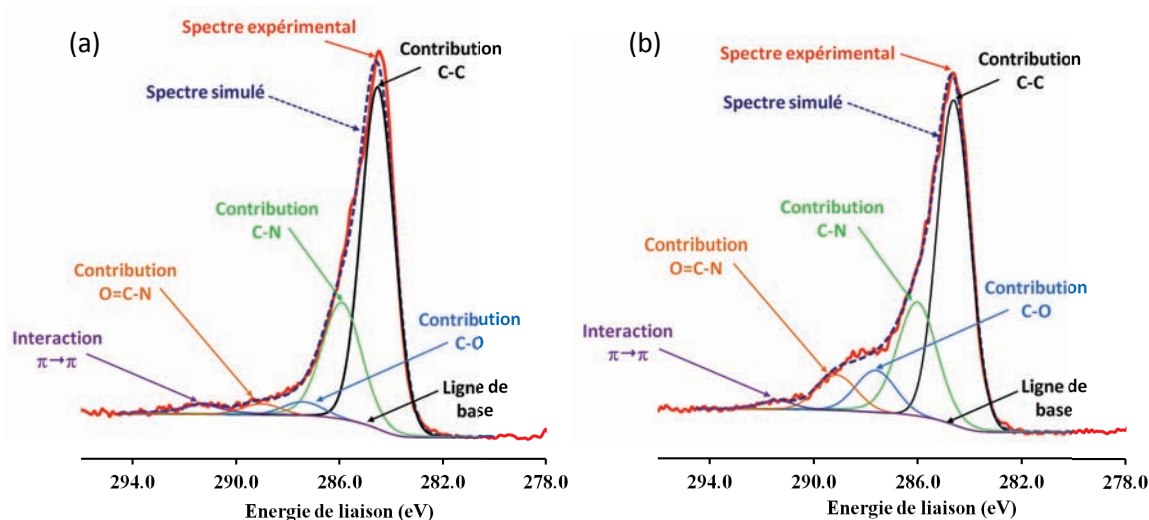


Figure 3-49: Spectre XPS de la raie C_{1s} d'une couche mince d'indigo de 50 nm d'épaisseur avant (a) et après ozonation (b) et déconvolution des différentes contributions.

Si l'on considère le film comme homogène, on peut déduire la composition chimique de la couche mince à partir de ces mesures. Le tableau 3-8 donne la proportion de chaque élément atomique correspondant aux deux échantillons ci-dessus. On remarque que la proportion d'oxygène est deux fois plus élevée pour l'échantillon ozoné, et que, par conséquent, la proportion de carbone diminue. Ces valeurs tendent vers des proportions atomiques similaires à celles de l'isatine. Par analogie avec les résultats de spectroscopie infrarouge, nous pouvons donc affirmer qu'il y a bien consommation des molécules d'indigo et création de molécules d'isatine, comme dans le cas du matériau pulvérulent.

	C (%)	O (%)	N (%)
Indigo : données théoriques	80	10	10
Isatine : données théoriques	73	18	9
Couche mince	85	7	8
Couche mince ozonée	76	16	8

Tableau 3-8: Composition chimique de la couche mince d'indigo avant et après ozonation.

Il convient de rappeler que l'analyse XPS se limite à quelques nanomètres en surface de la couche mince. Afin de déterminer si l'ozonolyse reste localisée à la surface du matériau, nous avons réalisé des mesures complémentaires après élimination modérée par bombardement ionique de la surface de la couche mince sur quelques nanomètres. Les résultats obtenus donnent une composition atomique à nouveau égale à celle de l'indigo. On peut donc affirmer que la réaction d'ozonolyse se limite à la surface de la couche et qu'elle est peu active dans le volume. Ce comportement est là encore identique à celui observé sur les poudres d'indigo.

Enfin, l'évolution des propriétés de surface a été étudiée par imagerie MEB et AFM. La figure 3-50 représente les profils de rugosité AFM qui révèlent une diminution de la taille des agglomérats qui passent de 200-250 nm à 50-100 nm, suite à la réaction avec les molécules d'ozone. Les mesures de rugosité RMS mettent en avant une augmentation modérée de la rugosité de surface : 2,8 nm pour l'échantillon non traité et 3,0 nm pour l'échantillon ozoné.

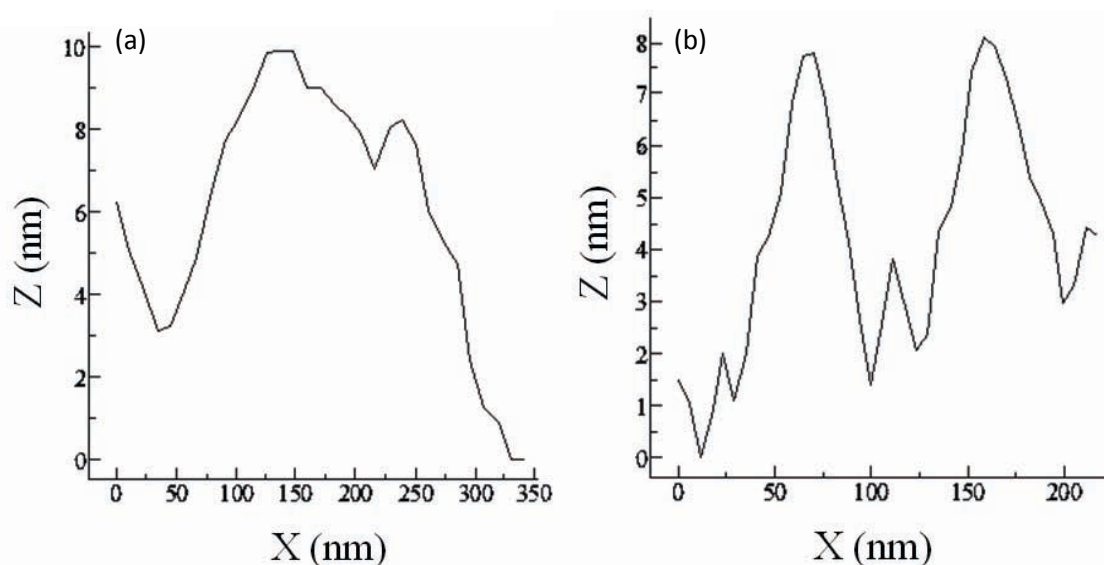


Figure 3-50: Profil de rugosité AFM d'une couche mince d'indigo de 100 nm d'épaisseur avant (a) et après (b) une exposition de 60 heures à 800 ppb d'ozone à température ambiante.

L'ensemble de ces analyses a montré que l'indigo conserve la même réactivité, qu'il soit déposé sous forme de couche mince ou utilisé sous forme pulvérulente. L'avantage des films minces est de réduire les problèmes liés au brassage du matériau. Les molécules d'ozone ne sont plus entraînées par le flux au travers de la cellule de filtration, mais elles pénètrent par diffusion dans la couche filtrante où elles sont éliminées. Nous avons également démontré que cette diffusion passive n'influe pas sur la sélectivité de la couche filtrante qui reste inerte vis-

à-vis de NO₂. La création d'isatine à la surface du film indique que l'ozone est éliminé par ozonolyse des molécules d'indigo, comme pour la poudre d'indigo.

V. Bilan

Le comportement de filtration de la molécule d'indigo vis-à-vis de l'ozone a été étudié. Ce colorant organique, utilisé principalement pour son pouvoir couvrant, montre une grande réactivité vis-à-vis de la molécule d'ozone. La réaction d'ozonolyse de la double liaison carbone-carbone centrale entraîne la formation d'une nouvelle molécule : l'isatine. La quantification de cette réactivité a été réalisée dans le cadre de la mise au point d'un filtre perméable à NO₂ et imperméable à O₃.

Avec une structure moléculaire identique, la texture des poudres d'indigo influe fortement sur la filtration tant en ozone qu'en dioxyde d'azote. Un indigo sous forme de billes creuses micrométriques constituées d'un agglomérat de paillettes et un second dispersé en paillettes ont été étudiés. L'interaction avec NO₂ tient uniquement de la physisorption et dépend du nombre de sites d'adsorption libres, c'est-à-dire, dans nos conditions d'exposition aux gaz, non occupés par du dioxygène atmosphérique. Les possibilités d'évolution au cours du brassage par le flux gazeux sont limitées pour les paillettes, déjà fortement divisées. Au contraire, le brassage peut induire des cassures dans les agglomérats et générer de nouvelles surfaces qui réagissent préférentiellement avec NO₂, ce qui se traduit par des rendements de filtration plus importants.

La réactivité de l'indigo vis-à-vis de l'ozone a pu être confirmée. La présence en surface de grain de molécules d'isatine, issues de l'ozonolyse de la double liaison carbone-carbone centrale de la molécule d'indigo, influe sur la durée de filtration. Un état de division supérieur, sous forme de paillettes, limite cet effet en augmentant la surface apparente de l'indigo et la durabilité du filtre s'en trouve améliorée.

Sa réactivité et sa sélectivité font de l'indigo un candidat prometteur pour parvenir à la métrologie du NO₂ par des microcapteurs tout-organique. Cependant, la consommation des molécules d'indigo n'est pas totale. En effet, même pour un matériau présentant un rendement de filtration inférieur à 20%, les molécules non ozonées sont majoritaires dans le volume, l'isatine étant localisée en surface et agissant comme barrière de réaction.

L'étude menée sur l'imprégnation de nanocarbone par l'indigo montre qu'il est nécessaire d'envisager un nanomatériau présentant une forte délocalisation π pour optimiser la présence d'indigo par π -stacking ainsi qu'une surface spécifique élevée. Des hybrides indigo/nanocarbone ont été synthétisés. Ils sont constitués d'une matrice en nanocarbones (mélange nanocônes/nanodisques ou nanotubes multiparois) servant de support à des nanoparticules d'indigo. Cette voie, encore à optimiser, implique la mise en solution d'indigo puis l'adsorption par ajout du nanocarbone dans la solution. Elle permet de pallier les problèmes liés à la morphologie des grains d'indigo.

Comme initié dans ce chapitre, les nanocarbones de faibles densités peuvent être aussi considérés comme filtres chimiques de l'ozone pour atteindre la sélectivité vis-à-vis du dioxyde d'azote. La possibilité de faire varier leurs propriétés physico-chimiques, en

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX ORGANIQUES

particulier la surface spécifique et la chimie de surface par le choix de la variété allotropique ou l'application de traitements chimiques, mécaniques ou thermiques, contribuera à la compréhension des interactions mises en jeu lors du phénomène de filtration. L'objectif au terme de cette étude sera d'établir le portrait robot du meilleur filtre chimique insensible au dioxyde d'azote et imperméable à l'ozone.

Références

1. C.F. Schönbein, *Ueber die quantitative Bestimmung des Ozons*. Journal für praktische Chemie, (1852), 349-353.
2. M.B. Rubin, *The history of Ozone. The Schönbein period, 1839-1868*. Bull. Hist. Chem., 26 (2001), 40-56.
3. H. Bader, J. Hoigné, *Determination of ozone in water by the indigo method*. Water Research, 15 (1981), 449-456.
4. H. Bader, J. Hoigné, *Determination of ozone in water by the indigo method; a submitted standard method*. Ozone: Science & Engineering, 4 (1982), 169-176.
5. M. Alexy, G. Voss, J. Heinze, *Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382 (2005), 1628-1641.
6. M. Klessinger, *The origin of the colour of indigo dyes*. Dyes and Pigments, 3 (1982), 235-241.
7. A. Baeyer, V. Drewsen, *Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 15 (1882), 2856-2864.
8. M. Zhao, *Synthesis and Application of Novel Heterobifunctional Reactive Dyes*. 2006. North Carolina State University.
9. http://chimie.scola.ac-paris.fr/sitedechimie/intro_chimie/images/synth_indigo.gif.
10. K. Heumann, *Neue Synthese des Indigos und verwandter Farbstoffe*. 23 (1890).
11. H.W. Flemming, *Hoechst übernimmt das Pfleger'sche Indigo-Verfahren*. (1967).
12. E. Tatsch, B. Schrader, *Near-infrared fourier transform Raman spectroscopy of indigoids*. Journal of Raman Spectroscopy, 26 (1995), 467-473.
13. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C482893&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>.
14. A.L. Smith, *The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra*. The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra, Second Edition, (1982), 1-24.
15. S. Som, L.C. Potter, R. Ahmad, D.S. Vikram, P. Kuppusamy, *EPR oximetry in three spatial dimensions using sparse spin distribution*. Journal of Magnetic Resonance, 193 (2008), 210-217.
16. G. Ilangoan, J.L. Zweier, P. Kuppusamy, *Mechanism of oxygen-induced EPR line broadening in lithium phthalocyanine microcrystals*. Journal of Magnetic Resonance, 170 (2004), 42-48.
17. M. Lan, H. Zhao, H. Yuan, C. Jiang, S. Zuo, Y. Jiang, *Absorption and EPR spectra of some porphyrins and metalloporphyrins*. Dyes and Pigments, 74 (2007), 357-362.
18. K. Liu, J., P. Gast, M. Moussavi, S. Norby, W., N. Vahidi, T. Walczak, et al., *Lithium phthalocyanine : a probe for electron paramagnetic resonance oximetry in viable biological systems*. 1993, National Academy of Sciences: Washington, DC, ETATS-UNIS. p. 5438-5442
19. S.S. Velan, R.G.S. Spencer, J.L. Zweier, P. Kuppusamy, *Electron paramagnetic resonance oxygen mapping (EPROM): Direct visualization of oxygen concentration in tissue*. Magnetic Resonance in Medicine, 43 (2000), 804-809.
20. C.A. Popp, J.S. Hyde, *Effects of oxygen on EPR spectra of nitroxide spin-label probes of model membranes*. Journal of Magnetic Resonance (1969), 43 (1981), 249-258.
21. Norby, Swartz, Clarkson, *Electron and light microscopy studies on particulate EPR spin probes lithium phthalocyanine, fusinite and synthetic chars*. Journal of Microscopy, 192 (1998), 172-185.
22. M. Brinkmann, P. Turek, J.-J. Andre, G, *EPR study of the x, alpha and beta structures of lithium phthalocyanine*. 1998, Royal Society of Chemistry: Cambridge, ROYAUME-UNI.

23. D. Duret, M. Moussavi, C. Jeandey, M. Beranger, *Oxygen concentration measurements using the ESR line modification of PcLi molecules*. Sensors and Actuators B: Chemical, 6 (1992), 266-269.
24. E.P. Felix, K.A.D. De Souza, C.M. Dias, A.A. Cardoso, *Measurements of Ambient Ozone Using Indigo Blue-Coated Filters* Journal of AOAC International, 89 (2006), 480-485.
25. Y.Y. Maruo, T. Kunioka, K. Akaoka, J. Nakamura, *Development and evaluation of ozone detection paper*. Sensors and Actuators B: Chemical, 135 (2009), 575-580.
26. Y.Y. Maruo, *Measurement of ambient ozone using newly developed porous glass sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 126 (2007), 485-491.
27. K. Takeuchi, S. Kutsuna, T. Ibusuki, *Continuous measurement of ozone in air by chemiluminescence using indigo-5,5'-disulphonate*. Analytica Chimica Acta, 230 (1990), 183-187.
28. R. Criegee, *Mechanism of Ozonolysis*. Angewandte Chemie International Edition in English, 14 (1975), 745-752.
29. Š. Komorsky-Lovrič, V. Mirčeski, F. Scholz, *Voltammetry of Organic Microparticles*. Microchimica Acta, 132 (1999), 67-77.
30. D. Grosjean, P.M. Whitmore, G.R. Cass, J.R. Druzik, *Ozone fading of natural organic colorants: mechanisms and products of the reaction of ozone with indigos*. Environmental Science & Technology, 22 (1988), 292-298.
31. A. Bigotto, V. Galasso, *Infrared and Raman spectra of phthalimide and isatin*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 35 (1979), 725-732.
32. C. Pârnău, A. Kriza, N. Popa, S. Udrea, *Controlled synthesis III. Reaction of Sn(IV) and Zr(IV) with isatins*. Analele Universității din București – Chimie, Anul XIV, vol. I-II (2005), 141-146.
33. E.D. Bergmann, E. Fischer, J.H. Jaffe, *Exalted Distortion Polarizations of Some Colored Hydrocarbons*. J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 3230-3233.
34. E.G. Cowley, J.R. Partington, *Studies in dielectric polarisation. Part XV. The dipole moments of five-membered nitrogen ring compounds: indole, skatole, carbazole, isatin, phthalimide, and succinimide*. Journal of the Chemical Society (Resumed), (1936), 47-50.
35. C. Maleysson, M. Passard, J.P. Blanc, V. Battut, J.P. Germain, A. Pauly, et al., *Elaboration and tests of microelectronically designed gas sensors with phthalocyanine sensitive layers*. Sensors and Actuators B: Chemical, 26 (1995), 144-149.
36. J. Brunet, *Etudes, élaboration et tests de dispositifs capteurs de gaz à semiconducteurs destinés à la mesure de la pollution atmosphérique*. 2003. Thèse, Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand.
37. J. Brunet, L. Talazac, V. Battut, A. Pauly, J.P. Blanc, J.P. Germain, et al., *Evaluation of atmospheric pollution by two semiconductor gas sensors*. Thin Solid Films, 391 (2001), 308-313.

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANQUES

Sommaire Chapitre 4 : Les Matériaux Inorganiques

I. Présentation et caractérisations des nanomatériaux carbonés	151
1.1 Généralités sur les matériaux carbonés	151
1.1.1 Le diamant	152
1.1.2 Le graphite	154
1.1.3 Le graphène	156
1.1.4 Les nanotubes de carbone	157
1.1.5 Les nanofibres de carbone	158
1.1.6 Les fullerènes	159
1.1.7 Le mélange nanodisques/nanocônes de carbone	161
1.1.8 Les carbones activés	163
1.2 Synthèse et caractérisation des nanocarbones	165
1.2.1 Les nanotubes de carbone mono et multiparois	165
1.2.2 Les nanofibres de carbone	170
1.2.3 Le mélange nanodisques/nanocônes de carbone	171
1.2.4 Les charbons actifs	173
1.3 Traitements physico-chimiques	174
1.3.1 Traitement chimique	174
1.3.2 Traitements physiques et thermiques	176
1.4 Analyse comparative de la structure et de la morphologie des matériaux d'étude	178
1.4.1 Etude structurale	178
1.4.2 Etude texturale	180
II. Réactivité des matériaux vis-à-vis des espèces gazeuses oxydantes : cas du dioxyde d'azote et de l'ozone	182
2.1 Filtration au moyen des nanomatériaux carbonés n'ayant pas subi de traitement chimique, thermique ou physique	182
2.1.1 Exposition au dioxyde d'azote	182
2.1.2 Exposition à l'ozone	187
2.2 Filtration au moyen des nanomatériaux carbonés ayant subi des traitements chimiques, thermiques ou physiques	189
2.3 Mécanismes d'interactions gaz/CNDs	193
2.3.1 Interaction ozone/CNDs	193
2.3.2 Interaction dioxyde d'azote/CNDs	203
2.3.3 Confrontation avec les résultats de spectroscopie NEXAFS. Ecritures des mécanismes réactionnels	208
III. Bilan	211
Références	212

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANQUES

Le chapitre précédent nous a permis d'affirmer l'intérêt de la molécule d'indigo pour atteindre la sélectivité dans la détection du dioxyde d'azote dans l'air ambiant. Nous avons montré l'influence des paramètres morphologiques présentés par le matériau indigo vis-à-vis des résultats de filtration. Dans le présent chapitre, nous nous attachons à l'étude des nanocarbones en tant que matériaux filtrants. Les nanomatériaux carbonés constituent en effet une famille riche tant par les différents facteurs de forme que par les modes d'empilement et/ou d'enroulement des feuillets de graphène. Des traitements thermiques ou chimiques peuvent aussi diversifier cette famille. Nous nous proposons à présent d'étudier les potentialités de ces matériaux susceptibles de constituer une matrice hautement poreuse et possédant des sites actifs ayant pour vocation d'éliminer les polluants de l'air. Leur gamme étendue nous offre la possibilité d'évaluer l'influence de ces différentes caractéristiques physiques (facteur de forme, surface spécifique,...) sur les performances de filtration et notamment, la sélectivité de filtration. L'influence de la chimie de surface des différents matériaux sera également discutée. La possibilité de contrôler les propriétés physico-chimiques des nanocarbones, soit par leurs caractéristiques intrinsèques soit par des traitements mécaniques, thermiques ou chimiques, permet de conformer le matériau aux performances de filtration désirées, notamment la sélectivité vis-à-vis de l'ozone. Dans ce chapitre nous nous appliquerons donc à étudier différents types de nanocarbones et à établir un classement pertinent en fonction de l'application visée. Enfin, nous apporterons de nouveaux éléments de réflexion permettant de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués.

I. Présentation et caractérisations des nanomatériaux carbonés

1.1 Généralités sur les matériaux carbonés

Le carbone est l'élément dont la multitude de formes présentes sur notre planète est la plus importante. De sa forme la plus rigide, le diamant, à sa forme de plus faible dureté, le graphite, le carbone peut adopter plusieurs variétés allotropiques. En fonction de son arrangement cristallographique, il présente des propriétés physico-chimiques très variables. La possibilité de faire varier et de contrôler ces propriétés font des nanocarbones des candidats de premier ordre pour notre étude.

Le carbone tient une place primordiale dans le monde du vivant. Il est le second élément le plus abondant dans les organismes vivants. S'il n'est cependant pas l'élément le plus abondant sur Terre, car ne se situant qu'au dixième rang d'abondance relative des éléments de la croûte terrestre (sa teneur en carbone est de l'ordre de 200 ppm ; pour 1 kg de

croûte terrestre on dénombre environ 200 mg de carbone), il se situe en quatrième place dans notre système solaire et dans l'univers. Il existe trois isotopes de l'élément carbone : le ^{12}C (avec une abondance isotopique de 98,89%), le ^{13}C (1,11%), couramment utilisé en résonance magnétique nucléaire de par son nombre de spins nucléaires non-nul (1/2) et des traces de ^{14}C , utilisé pour la datation d'objets archéologiques.

Principalement rencontré sous forme de composés simples tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), il est aussi présent dans de grandes chaînes hydrocarbonées. Le carbone pur existe également, et s'organise selon différentes formes allotropiques, dont trois sont communes : le diamant, le charbon et le graphite. L'origine de ce polymorphisme est liée à la possibilité de former différents types de liaisons chimiques avec un nombre de coordination variable. Les propriétés du matériau dépendront ainsi étroitement de la géométrie adoptée par les atomes de carbone en relation avec leur état d'hybridation. Une classification des différentes formes existantes peut être proposée en se basant sur la dimensionnalité des structures cristallines rencontrées. La dimensionnalité est définie par le nombre de directions de l'espace dans lesquelles les liaisons covalentes, donc fortes, sont créées. Ainsi, parmi les variétés cristallines organisées du carbone identifiées à ce jour, on distinguera des réseaux tridimensionnels, bidimensionnels, unidimensionnels et enfin de dimensionnalité nulle.

1.1.1 Le diamant

Le diamant est la forme allotropique du carbone la plus connue et la plus convoitée. Le cristal de diamant est formé par la répétition périodique d'une maille cubique à faces centrées. Cette maille (figure 4-1) est constituée exclusivement d'atomes de carbone où chacun occupe le centre d'un tétraèdre formé des plus proches voisins (coordination 4). Cet édifice cristallin est maintenu par des liaisons covalentes, qui couvrent l'intégralité du cristal. Toutes ces liaisons résultent de la mise en commun des électrons de la couche périphérique afin d'atteindre la saturation. Chaque atome de carbone est ainsi associé de façon tétraédrique à ses quatre voisins les plus proches. Ce type d'édifice est constitué d'atomes hybridés sp^3 . Les liaisons C-C ont une longueur de 0,154 nm, ce qui conduit à un paramètre de maille de cette structure de 0,356 nm.

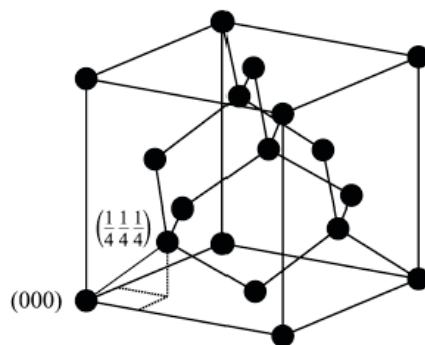


Figure 4-1: Structure du diamant avec deux atomes repérés en (0,0,0) et (1/4, 1/4, 1/4), chaque atome étant lié à 4 carbones voisins [1].

Le diamant possède également une autre forme cristalline, métastable appelée "lonsdaléite". Il s'agit d'une forme hexagonale. L'empilement des atomes de carbone est alors de type AABB (figure 4-2a), au lieu de AABBCC (figure 4-2b) comme dans le diamant conventionnel.

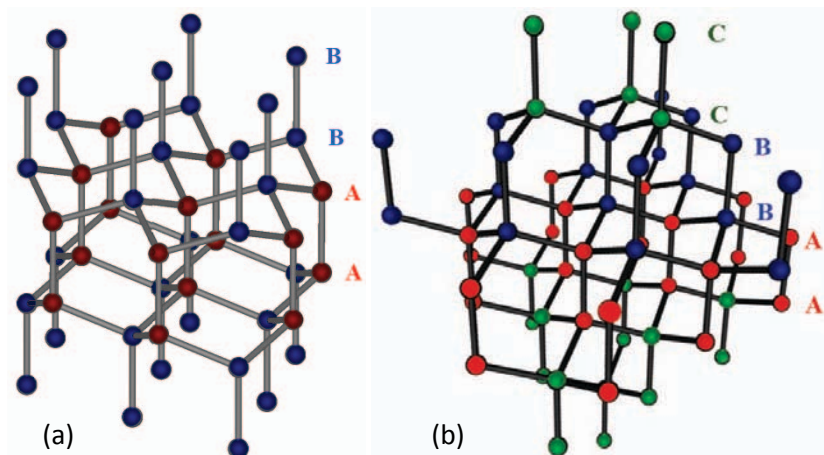


Figure 4-2: Structures cristallines de type AABB (a) et de type AABBCC (b) [2].

Le diamant est connu pour son exceptionnelle dureté (10/10 sur l'échelle de Mohs). Cette propriété est exploitée dans de nombreuses applications nécessitant une haute performance abrasive. Isolant électrique, le diamant est un excellent conducteur de la chaleur par une conduction de réseau exclusive. Enfin, il est également très recherché pour son incomparable éclat qui est dû à un haut indice de réfraction, variant de 2,417 à 2,419 (l'indice de réfraction de référence est pris égal à 1,000 pour l'air dans les conditions normales de température et de pression).

Les premières tentatives de synthèse du diamant remontent à la fin du XIXe siècle. La méthode mise au point, rapportée par Hannay et al. en 1880 [3], utilise le chauffage au rouge d'un tube de fonte à paroi épaisse contenant une huile organique, de l'éther de pétrole et un métal alcalin (le lithium). Les cristaux issus des synthèses ne furent examinés qu'en 1943 après l'apparition de la technique de diffraction des rayons X, qui confirma la pureté de ce diamant synthétique. L'historique de la synthèse du diamant [4] fut source de polémiques et de rebondissements. Il est important de noter le rôle joué par Rossini et al. [5], dont les travaux ont montré la métastabilité des différents diamants quelle que soit la température, si la pression est inférieure à 1,3 GPa. Leurs travaux ont contribué à l'amélioration des méthodes de synthèse. La finalisation des procédés de synthèse a abouti à la commercialisation de diamants artificiels dans les années 1950 notamment grâce à Bundy et al. [6]. Les travaux de recherche actuels portent essentiellement sur la forme nanométrique du diamant et sur ses potentialités. Il présente en effet une grande stabilité chimique, mais également des propriétés physiques ouvrant la voie à de nombreuses applications : en biologie et en médecine comme sonde fluorescente ou libérateur de molécules curatives (stabilité chimique et surface spécifique élevée sont alors exploitées) [7,8], lubrifiants (stabilité thermique ainsi que mécanique et dureté élevée) [9-15]. La synthèse de ce type de nanocarbène peut s'effectuer à partir de différents précurseurs et suivant différentes techniques. Les trois techniques les plus conventionnelles sont la technique "compression-choc", la technique de dépôt chimique

assisté par plasma radio-fréquence et la détonation. La technique "compression-choc" consiste à projeter à grande vitesse un compacteur contenant une faible masse de matériau carboné [16,17]. Cette technique novatrice a été employée pour la première fois dans les années 1950. La méthode de dépôt chimique assisté par plasma radio-fréquence (RF PACVD, pour Radio Frequency Plasma Activated Chemical Vapour Deposition) s'appuie sur la décomposition d'un précurseur gazeux carboné, tel que le méthane [18]. Enfin, de fortes températures et pressions peuvent être générées dans une enceinte fermée où une explosion (détonation) est produite par un mélange réactif de matériau carboné et de catalyseur. On peut notamment citer les travaux de Wen et al. [19] qui rapportent l'obtention de poudre de nanodiamant à partir de particules de nanographite. Pour cela, la poudre de nanographite, additionnée de fer, est placée dans un dispositif porté à une pression de 5,1 GPa et à des températures comprises entre 950 K et 1420 K. Les nanodiamants obtenus par détonation sont généralement recouverts d'une couche de carbone sp^2 qui peut être retirée par un traitement acide et/ou désintégration [20].

1.1.2 Le graphite

Le graphite est une autre forme de carbone cristallin. Il doit son nom au minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner qui s'inspira du terme grec "graphein" qui signifie écrire. Ce matériau existe à l'état natif et il peut se former à partir de charbon organique, de magma ou par réduction des carbonates. Ce n'est qu'à partir de 1902 que commença l'exploitation intensive du graphite, surtout concentré dans la région de Madagascar et dans l'Eurasie Orientale. Aujourd'hui, la production de graphite s'élève à plus de 110 000 tonnes par an [21].

Le graphite est un solide constitué d'un empilement de structures planes hexagonales comme présenté sur la figure 4-3. Chaque feuillet, appelé également plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone. A la différence du diamant, ces atomes sont hybridés sp^2 , c'est-à-dire liés par des liaisons covalentes avec trois autres atomes de carbones. Ces plans de graphène sont empilés suivant un mode ABAB.

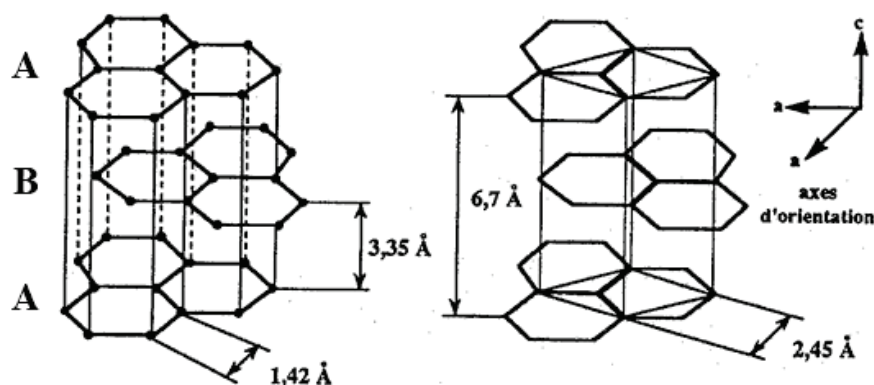


Figure 4-3: Structure cristallographique du graphite [22].

Les liaisons inter-feuillets sont de type van der Waals induisant une distance inter-planaire élevée de 0,34 nm. La longueur de liaison covalente C-C dans le plan est de 0,142 nm, soit légèrement supérieure à celle observée habituellement dans la molécule de

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES

benzène (0,139 nm). La conséquence de l'existence de deux types de liaisons différentes est la possibilité, pour les plans de graphène, de glisser les uns sur les autres. Deux types existent : le graphite naturel et le graphite synthétique. Le graphite naturel est extrait à partir de roches métamorphiques.

On trouve trois catégories de graphite naturel :

- le graphite amorphe, dit microcristallin est formé par cristallisation du carbone à partir des sédiments organiques (teneur en graphite du minerai de 10 à 50 % et celle en carbone de 70 à 85 %).
- le graphite cristallin, qui se présente sous forme de blocs massifs (de 2 mm à plus de 2 m) est probablement d'origine hydrothermale (teneur en graphite du minerai de 98 à 99 % et celle en carbone de 90 à 99 %).
- le graphite en paillettes (minces lamelles plates) est disséminé dans des sédiments siliceux ou calcaires métamorphisés, comme le marbre, le gneiss et le schiste (teneur en graphite du minerai de 80 à 99,5 % et celle en carbone de 90 à 99 %).

Le minerai de graphite brut, qui contient d'autres minéraux, de types silicates par exemple, est trié, concassé puis broyé. Il est enfin séparé des éléments indésirables par la méthode de flottation et purifié par traitement chimique ou thermique afin d'accroître sa teneur en carbone.

Nos travaux portent sur le graphite synthétique qui est généralement obtenu par pyrolyse de matières organiques telles que la houille, l'anhracite, les cokes de pétrole, les polymères et les hydrocarbures. Les précurseurs doivent présenter une faible teneur en soufre et une concentration minimale en carbone de 95 %. La première étape consiste à éliminer les matières organiques et volatiles contenues dans les matières premières. Cette pyrolyse, ou décomposition thermique, est effectuée en l'absence d'agent chimique extérieur. Elle est généralement réalisée par chauffage progressif jusqu'à environ 1000 °C. Le produit obtenu est ensuite broyé puis mélangé à un liant (goudron entre 150 et 180 °C). Cette matière, appelée produit cru ou charge verte, est mise en forme par extrusion, pressage hydraulique ou pilonnage. Une étape de cuisson entre 800 et 1000 °C permet de transformer le liant en coke et de renforcer le produit moulé. Enfin, une dernière étape de graphitisation est réalisée sous atmosphère non oxydante à des températures comprises entre 500 et 3000 °C. La graphitisation donne au carbone un état cristallin irréversible proche de celui du graphite parfait par l'élimination des défauts de cristallites. Elle augmente aussi la conductivité de la matière, purifie le carbone et améliore sa résistance à l'oxydation. Il existe trois formes de graphite artificiel :

- le graphite synthétique primaire, appelé aussi électrographite. Il est fabriqué à grande échelle dans des fours électriques à partir de cokes de pétrole. La teneur en carbone atteint 99.9 % et il est principalement utilisé pour l'élaboration de matériau d'électrodes.

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES

- le graphite synthétique secondaire est obtenu à partir du chauffage de brai de pétrole calciné. Le brai est un résidu pâteux obtenu à partir de la distillation du pétrole. Ce type de graphite est principalement utilisé dans l'industrie de fabrication de matières réfractaires.
- enfin, les fibres de graphite sont fabriquées par carbonisation de précurseurs fibreux organiques tels que la rayonne (soie artificielle) ou le polyacrylonitrile. Ces fibres servent de charges renforçantes dans les composites polymères.

Le diamant et le graphite sont incontestablement les deux formes de carbone les plus communes et leurs enthalpies libres dans les conditions standard à 1 bar et 298K sont :

- $G_D^0 = 719,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le diamant.
- $G_G^0 = 716,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le graphite.

Le graphite est la conformation du carbone la plus stable. Néanmoins, le diamant, thermodynamiquement instable par rapport au graphite (différence d'enthalpies libres de $2,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$), existe grâce à l'extrême lenteur de la transformation diamant/graphite dans les conditions standards. Dans ces mêmes conditions normales de température et de pression, le graphite, avec sa structure hexagonale quasi-bidimensionnelle, présente une anisotropie de la plupart des propriétés : électriques, magnétiques, mécaniques et même chimiques. Outre le graphite (pur sp^2) et le diamant (pur sp^3), le carbone existe sous de multiples autres formes, qu'elles soient totalement amorphes ou au contraire ordonnées et formant une structure bien définie.

1.1.3 Le graphène

Nous venons de présenter le graphite comme un assemblage de briques élémentaires constituées elles aussi de carbone. Le graphène constitue une autre forme allotropique du carbone, mais celle-ci se présente non pas sous forme tridimensionnelle, mais comme une structure plane. Le graphène est un monofeuillet constitué exclusivement d'atomes de carbones sp^2 disposés dans un système cristallin hexagonal plan (figure 4-4).

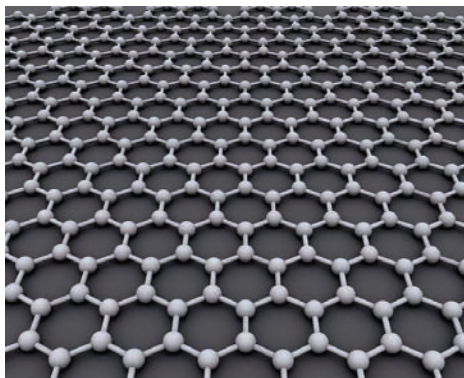


Figure 4-4: Structure idéale du graphène : un monofeuillet formé par une grille hexagonale [23].

La découverte du graphène est attribuée à Geim et Novoselov, du département de physique de l'université de Manchester en 2004. Ils furent les premiers à isoler des

monofeuillets de carbone à partir de graphite [24]. A ce titre, ils reçurent le prix Nobel de physique en 2010 en raison de leurs "expériences menées sur le graphène bidimensionnel" [25].

On ne trouve pas de graphène à l'état naturel. En fait, il est l'unique élément constitutif du graphite. La liaison carbone-carbone vaut 0,142 nm [26]. Il existe plusieurs techniques de synthèse, mais deux sont à privilégier. L'une consiste au prélèvement à l'aide d'un ruban adhésif d'une fine couche de graphite du cristal. Renouvelée plusieurs fois, cette opération permet d'affiner au maximum les échantillons. Déposés sur une plaque de dioxyde de silicium, ils feront l'objet d'une identification optique visant à la sélection de ceux constitués d'une couche unique [27]. L'autre méthode se base sur la décomposition thermique (température supérieure à 1300°C) de carbure de silicium SiC sous vide. Les atomes de carbone ainsi obtenus se réorganisent spontanément en fines couches de graphène [28].

Ses propriétés électroniques [29,30], optiques [31,32] et structurales [33] exceptionnelles sont le sujet de nombreuses études. Ayant la propriété intrinsèque d'un semi-conducteur, il est un matériau présentant un très faible recouvrement entre la bande de valence et la bande de conduction. Les électrons se déplacent sur le graphène à une vitesse de 10^6 m.s^{-1} , soit trente fois la vitesse des électrons dans le silicium [34]. Ces caractéristiques font du graphène un matériau aux potentialités qui sont ou seront mises à profit dans des domaines variés, en particulier l'électronique de haute performance et les ultra-capacités [35].

1.1.4 Les nanotubes de carbone

La structure d'un nanotube de carbone est comparable à un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Le repli de celui-ci peut se faire selon différentes orientations, entraînant ainsi des variations de propriétés physico-chimiques. En fonction de l'orientation du plan de graphène, on obtient des nanotubes perpendiculaires (ou armchair) lorsque 1/3 des liaisons sont perpendiculaires à l'axe du tube (figure 4-5a), des nanotubes parallèles (ou zigzag) lorsque 1/3 des liaisons sont parallèles à l'axe du tube (figure 4-5b) et enfin des nanotubes chiraux lorsque 1/3 des liaisons forment un angle différent de 90° ou de 0° avec l'axe du tube (figure 4-5c).

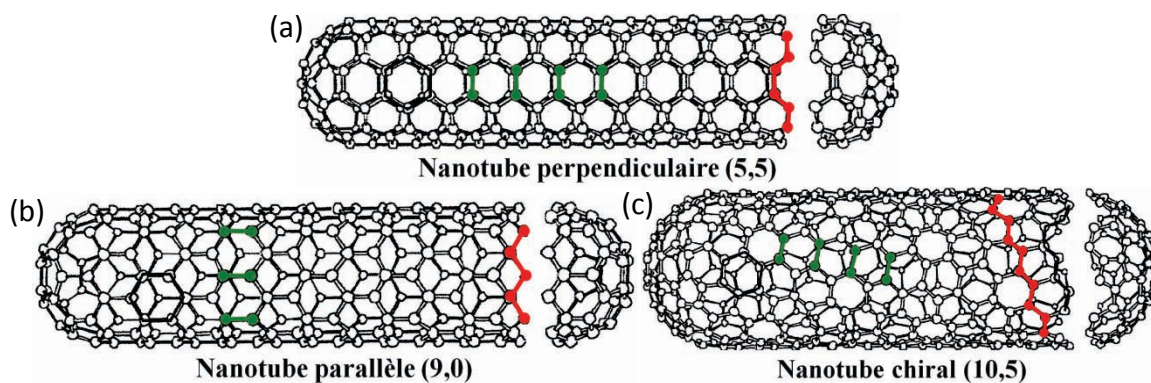


Figure 4-5: Nanotubes de carbone : (a) nanotube perpendiculaire, (b) nanotube parallèle et (c) nanotube chiral [36].

On doit la découverte des nanotubes de carbone à Sumio Iijima [37], un microscopiste japonais qui, s'inspirant des conditions de synthèse des fullerènes, identifia pour la première

fois de "fines aiguilles" de carbone composées de plusieurs cylindres concentriques. La science des nanotubes a ainsi longtemps été considérée comme le fruit des travaux sur les fullerènes. Ses premiers nanotubes ont été nommés nanotubes multiparois (MWCNTs, Multi Walled Carbon NanoTube). Les MWCNTs peuvent être décrits soit comme un enroulement sur lui-même d'un feuillet de graphène unique (modèle du parchemin), soit comme des tubes concentriques (modèle en poupées russes). Il faut cependant distinguer la découverte des nanotubes multiparois de celle des nanotubes monoparois (SWCNTs, Single Walled Carbon NanoTube).

C'est seulement en 1993 que l'équipe du Docteur Iijima [38], simultanément au groupe du Docteur Bethune [39], rapporta pour la première fois la synthèse de nanotubes de carbone ne présentant qu'un seul feuillet. La découverte des nanotubes monoparois peut sans ambiguïté être attribuée à ces deux équipes, alors que celle des nanotubes multiparois est plus controversée. La première observation de ce type de matériau semble dater des années 1950. Les premières images mettant en évidence la nature tubulaire de filaments furent publiées par deux russes Radushkevich et Lukyanovich en 1952 [40,41]. Ces deux professeurs russes ont publié des images de tubes de carbone d'environ 50 nm de diamètre (figure 4-6). En raison de sa rédaction en langue russe et du contexte politique de la guerre froide, ces travaux sont restés méconnus de la communauté scientifique occidentale pendant de nombreuses années.

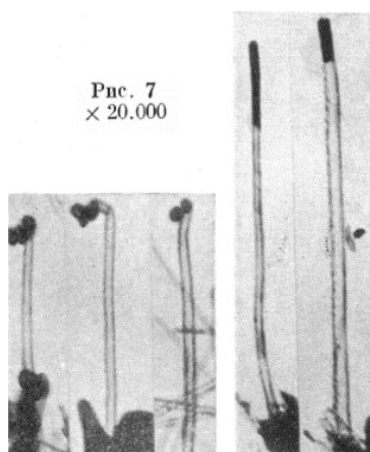


Figure 4-6: Images MET de nanotubes de carbone extraites de la publication de Radushkevich et Lukyanovich [40].

A l'observation, ces nanotubes sont de type multiparois avec un nombre de plans de graphène compris entre 15 et 20. Il faut donc attribuer la découverte des nanotubes de carbone multiparois à ces deux scientifiques russes. Plus récemment, les travaux du Docteur Iijima en 1991 ont joué un rôle considérable et ont permis d'accélérer la recherche sur ces composés. On peut également souligner la mise au point d'une méthode de synthèse des MWCNTs en grande quantité développée par Ebbesen l'année suivante [42].

1.1.5 Les nanofibres de carbone

Tout comme pour les nanotubes de carbone, la brique élémentaire d'une nanofibre est le feuillet de graphène. On distingue différentes familles de fibres en fonction de l'angle entre l'axe de la fibre et les plans des feuillets de graphène. Les nanotubes de carbones sont le cas

particulier avec l'angle égal à 0. Rodriguez et al [43] ont établi une classification des nanofibres de carbone en trois catégories selon leurs morphologies :

- les nanofibres discotiques ou "Platelet Graphite Nanofibers" (PCNFs), pour lesquels les plans de graphène s'empilent de façon perpendiculaire selon l'axe de la fibre (figure 4-7a).
- les nanofibres en arêtes de poisson ou "Herring-bone Nanofibers" (HBCNFs), les plans de graphène sont dans ce cas inclinés selon un angle α par rapport à l'axe de la fibre (figure 4-7b).
- les fibres tubulaires "Tubular Graphite Nanofibers" (TCNFs), plus connues sous le nom de nanotubes de carbone multiparois dont les plans de graphène sont parallèles à l'axe des fibres (figure 4-7c).

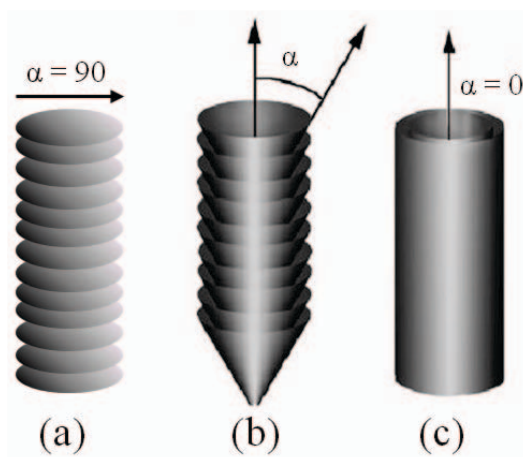


Figure 4-7: (a) Platelet Graphite Nanofibers, (b) Herring-bone Nanofibers (HBCNFs), (c) Tubular Graphite Nanofibers (TCNFs) [44].

Les nanofibres de carbone (CNFs) ont suscité un fort engouement de la communauté scientifique entre les années 1960 et 1980. Plusieurs études ont été menées incluant la synthèse de "Vapor-grown carbon fibers" (VGCFs) ou de "whiskers" [45,46]. L'étude théorique sur la croissance des fibres de carbone a été proposée par Baker et al. au début des années 1970 [47]. Elle était motivée par la nécessité de contourner la croissance de nanofibres de carbone en raison des problèmes existants dans certains processus de synthèse, en particulier dans le domaine du traitement du pétrole. La production en grande quantité a été initiée par Endo et al. quelques années plus tard [48]. L'apparition des nouvelles techniques microscopiques à très haute résolution, permettant de mieux comprendre la structure et la morphologie des nanofibres de carbone à l'échelle nanométrique, a contribué à leur réel développement.

1.1.6 Les fullerènes

Cette autre forme allotropique du carbone a également été largement médiatisée, notamment en raison de sa forme très particulière. Dans le graphite, chaque plan de graphène contient un très grand nombre d'atomes de carbone ; si ce nombre se réduit considérablement,

la probabilité que le plan de graphène se referme sur lui-même augmente à cause du nombre élevé de liaisons pendantes sur les bords de plan. Si le nombre d'atomes de carbone est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées : il s'agit des fullerènes de formule brute C_{2n} .

Suggérés par Osawa en 1970 [49], puis découverts en 1980 par Kroto et al. [50,51], les fullerènes sont à l'origine d'autres nanocomposés carbonés tels que les nanotubes ou les nanocônes/nanodisques dont nous traiterons dans le point suivant. Voulant contribuer à la compréhension des mécanismes de formation de longues chaînes carbonées dans l'espace, Kroto et al. mirent en évidence l'existence d'agrégats particulièrement stables constitués de 60 atomes de carbone. L'équipe du professeur Kroto fut récompensée par le prix Nobel de chimie en 1996 pour son rôle dans la découverte de cette famille de composés.

La structure la plus connue parmi les fullerènes est celle constituée de 60 atomes de carbone, soit C_{60} avec 12 pentagones et 20 hexagones (figure 4-8). Il s'agit de structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance mécanique et une légèreté inégalées.

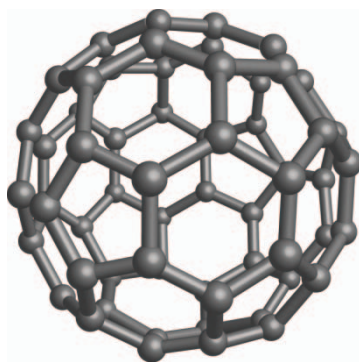


Figure 4-8: Molécule de fullerène C_{60} [52].

Dans ce type de structure, l'état d'hybridation des atomes de carbone est intermédiaire entre sp^2 et sp^3 . L'empilement de ces sphères conduit à des solides de type moléculaire alors que le diamant et le graphite sont des systèmes de type polymérisé (assemblage d'un très grand nombre d'atomes). La première synthèse de C_{60} a été réalisée en 1985 par ablation et vaporisation au laser d'un disque de graphite ultra pur sous atmosphère inerte (hélium, argon) à des températures supérieures à 2700°C . En 1990, Kraetschmer et al. utilisent la vaporisation d'une électrode de graphite traversée par un arc électrique [53].

D'autres formes de fullerènes peuvent également exister telles que les C_{70} ou C_{80} (figures 4-9a et b). Ces entités fascinantes constituent le point de départ de la construction théorique de nouvelles nanomolécules. La famille des fullerènes s'étend ainsi de C_{20} (figure 4-9c) à C_{540} (figure 4-9d), respectivement la plus petite et la plus grande structure.

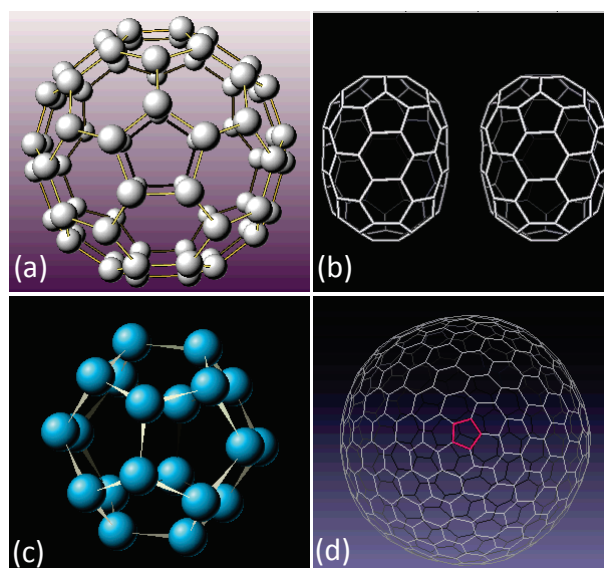


Figure 4-9: Structures des fullerènes : (a) C_{70} , (b) C_{80} , (c) C_{20} et (d) C_{540} .

La formation de C_{20} est théoriquement possible, mais sa synthèse reste particulièrement délicate à réaliser. En raison de ses dimensions réduites, sa surface est soumise à d'avantage de contraintes. Plus courbé, il en résulte une tendance plus grande à s'ouvrir brusquement et donc une réactivité plus importante vis-à-vis d'autres composés. La molécule C_{20} a pu être synthétisée à partir du dodécaèdrane ($C_{20}H_{20}$), un hydrocarbure stable [54].

1.1.7 Le mélange nanodisques/nanocônes de carbone

Les fullerènes et les nanotubes restent les deux formes exotiques du carbone les plus connues et les plus étudiées à ce jour. Cependant, il existe d'autres systèmes moléculaires constitués de carbone pur présentant une hybridation intermédiaire entre sp^2 et sp^3 . Dans les formes moins connues nous pouvons en particulier citer le mélange nanodisques/nanocônes de carbone (CNDs). Il est constitué de plans de graphène assemblés respectivement sous formes de disques ou de cônes.

Les premiers composés ont été réalisés par Gillot et al. en 1968 [55]. Ils rapportent la conversion du carbone amorphe en graphite cristallin sous argon à 2800 °C. Les cristaux ainsi obtenus présentaient une forme de cigare avec une structure conique aux extrémités. En 1972, Haanstra et al. mentionnent la présence de terminaisons coniques sur leurs "whiskers" obtenus par décomposition du monoxyde de carbone à 1800 °C [56]. Il faut attendre encore deux ans pour que Double et al. [57] publient les premiers résultats de caractérisations de ces nouveaux composés. Les auteurs proposent également une description de la formation de ses structures coniques à partir de plans de graphène orientés. On doit à la découverte des fullerènes un nouveau développement des travaux de recherche sur ces formes exotiques du carbone.

Ce n'est qu'en 1994 que ces matériaux firent l'objet de travaux de synthèse [58]. Il en est ressorti qu'ils possédaient des propriétés électroniques exceptionnelles [59-63], qui pourraient donner naissance à de nombreuses applications potentielles en nanosciences tels

que la nanoélectronique [64], le stockage de l'hydrogène [65], les pièges moléculaires [66] ou un dispositif d'administration de médicaments [67].

Longtemps considéré comme un produit annexe issu de la synthèse des nanotubes de carbone, la véritable production industrielle de CNDs débute en 1997 avec la mise en œuvre d'un procédé appelé "Kœvrner's carbon black process". Cette technique, basée sur la pyrolyse d'huiles lourdes [68], a été ensuite utilisée par Krishnan et al. [69] pour la production de masse. Les nanocônes obtenus ne peuvent présenter que cinq angles de sommet possibles, conformément à la règle d'Euler (figure 4-10).

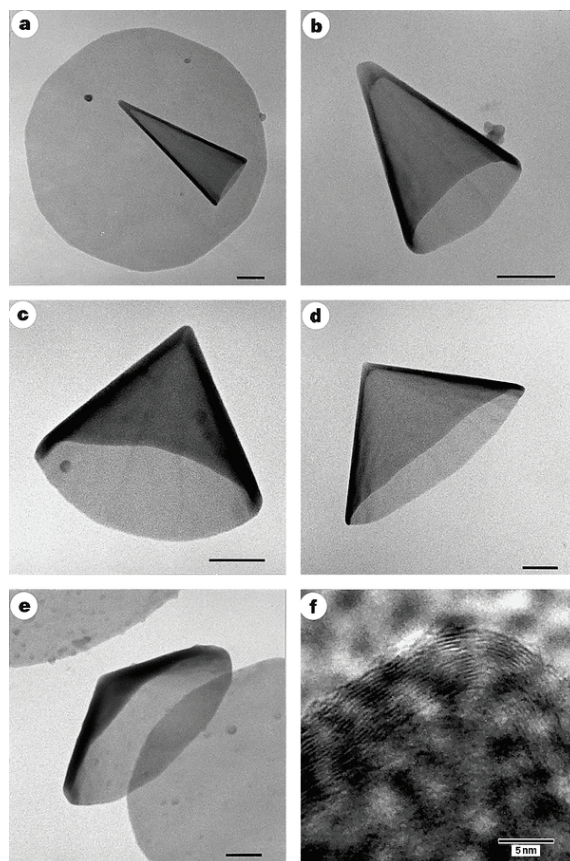


Figure 4-10: Images HRTEM de cinq formes possibles des nanocônes de carbone synthétisés par Krishnan et al. La dernière image représente les multicouches de ces nanocônes [69].

Le théorème d'Euler prévoit la formation d'un fullerène à partir de 12 pentagones disposés dans un réseau hexagonal. Si ce nombre est réduit à 6 pentagones, la structure formée est un nanotube fermé à ses deux extrémités. Pour un nombre de pentagones inférieur, la théorie prévoit la formation de nanocônes. Les cinq valeurs d'angle de sommet possibles sont reprises dans le tableau 4-1 [70].

En 2002, une nouvelle forme de CNDs a été synthétisée par pyrolyse de précurseur de palladium (par exemple l'acétyl-acétonate de palladium $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{Pd}$) [71] en atmosphère d'argon et à une température maintenue entre 850 et 1000°C. Cette nouvelle forme de nanocône, appelée "Graphitic cones", présente une longueur de 5 μm avec des angles au sommet qui ne répondent pas au théorème d'Euler. Cette déviation fût attribuée à l'absence de pentagones fermés aux extrémités.

Nombre de pentagones	Angle au sommet (°)	Type de nanocône
0	180,0	Feuillet de graphène
1	112,9	Nanocône de 5 ^{ème} ordre
2	83,6	Nanocône de 4 ^{ème} ordre
3	60,0	Nanocône de 3 ^{ème} ordre
4	38,9	Nanocône de 2 nd ordre
5	19,2	Nanocône de 1 ^{er} ordre
6	0,0	Nanotube fermé

Tableau 4-1 : Caractéristiques des différents types de nanocônes en fonction du nombre de pentagones qui les compose.

L'état actuel des études sur le mélange nanodisques/nanocônes de carbone a conduit à une méthode de synthèse maîtrisée et à une compréhension théorique approfondie [61,66,72,73]. Le dépôt par PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor decomposition pour dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), permet d'obtenir des couches de nanocônes uniformes et alignées, soit sur un support de silicium en utilisant un mélange $C_2H_2 - NH_3$ [74], soit par décomposition d'un mélange $Ar-H_2-CH_4$ catalysé par du nickel métallique [75].

1.1.8 Les carbones activés

Le carbone activé, aussi appelé charbon actif, n'est ni une variété cristalline du carbone, ni un carbone totalement désordonné. Il faut considérer sa structure interne comme un assemblage aléatoire de "cristallites" de type graphitique [76,77]. Les premières utilisations de charbon actif ont été décrites en 1550 avant J.C. par des médecins égyptiens. Puis, vers 400 avant J.C., Hippocrate rapporte l'emploi de ce produit à des fins médicales. Au fil des siècles ces matériaux carbonés sont principalement utilisés pour leurs propriétés absorbantes. Jusqu'au début du XX^e siècle, ils sont exclusivement issus de bois ou d'os calcinés. Ostreijko, un chimiste suédois, est le premier en 1900 et 1901 à réussir l'activation de carbone par voies chimique et physique, utilisant respectivement des chlorures métalliques et du dioxyde de carbone associé à de la vapeur d'eau [78]. Les matériaux de base sont alors du bois, de la noix de coco, du charbon, de la lignine, et d'une manière générale tout composé organique. Depuis quelques années, les charbons actifs sont également préparés à partir de fibres naturelles ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile) [79,80]. De nos jours, le terme de charbon actif est très général et regroupe une large gamme de matériaux carbonés qui présentent un degré de porosité élevé et une grande surface spécifique (de 500 à 2000 $m^2.g^{-1}$).

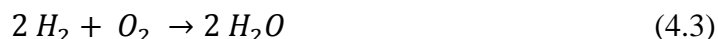
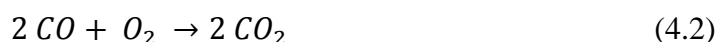
La production industrielle de carbone activé comporte généralement quatre étapes :

- une première étape de séchage de la matière première,
- suivie par la pyrolyse du matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (entre 400 et 600 °C durant 5 à 6 heures). L'intégralité des hétéroatomes est éliminée pour obtenir un matériau riche en carbone,

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES

- le produit obtenu ne possède pas une porosité suffisante pour être employé en qualité d'adsorbant sans une activation supplémentaire. Le but de cette troisième étape est donc d'augmenter le volume des pores, en développant la microporosité du matériau par la formation d'agglomérats laissant apparaître des espaces libres. Il existe deux procédés d'activation que nous développerons ultérieurement,
- la fabrication de carbones activés s'achève par un lavage à l'eau pure ou à l'aide d'acides minéraux pour éliminer les cendres. Enfin les opérations de mise en forme et de conditionnement sont réalisées.

Comme nous l'évoquions, il existe deux procédés d'activation : physique et chimique. L'activation physique consiste en une oxydation thermique (750 °C à 1000 °C) en présence d'air ou de vapeur d'eau, voire de dioxyde de carbone. Dans cette étape, le carbone est consommé par la réaction :



Ces réactions progressent dans le sens où le matériau perd en densité, créant ainsi des tunnels et développant la microporosité. Ce procédé est limité par le transport du gaz au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. La maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille de pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par ce type d'activation présentent une structure poreuse fine.

L'activation chimique est un procédé alternatif de traitement chimique par acide par exemple, favorisant simultanément la déshydratation et la réorganisation structurale à des températures moins élevées que pour le procédé précédent (400 à 600 °C). Les acides sont utilisés pour leur rôle de catalyseur d'oxydation dans le but d'uniformiser la porosité. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Généralement, les carbones activés produits par cette méthode d'activation présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. De manière globale, les charbons actifs sont formés de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière. Les interstices laissés entre feuillets constituent une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint). On parle alors de structure turbostratique, que l'on retrouve notamment dans les noirs de carbone. L'un des avantages de ce type de matériau réside dans la possibilité de régénération. Il est effectivement possible de le réactiver soit par voie chimique (vapeur d'eau ou solvant), soit par voie thermique (désorption à haute température ou regraphitisation) soit par voie physique (tirage sous vide).

1.2 Synthèse et caractérisation des nanocarbones

La diversité des mises en forme offertes par le carbone est un atout dans le cadre de notre étude. Nous pourrions donc en définir et identifier les conformations structurales et chimiques les plus pertinentes pour une fonction de filtre chimique. Il est indispensable de caractériser le plus finement possible ces matériaux car, comme nous avons pu l'exposer dans le chapitre précédent, le phénomène de filtration implique un ensemble de paramètres, qu'ils soient chimiques ou physiques. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous axerons sur les caractérisations relatives aux matériaux retenus pour mener notre travail.

1.2.1 Les nanotubes de carbone mono et multiparois

La synthèse des nanotubes de carbone, qu'ils soient mono (SWCNTs) ou multiparois (MWCNTs), a été réalisée par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette méthode catalytique à basse température est également utilisée pour la synthèse de nanofibres de carbone. En fonction des conditions de synthèse, la production peut être orientée soit vers des CNFs, soit vers des SWCNTs ou des MWCNTs. L'un des paramètres importants dans le choix de la structure est la température de l'enceinte. Une température basse (entre 300°C et 800°C) favorisera la production de MWCNTs, alors qu'une température plus élevée (entre 600°C et 1150°C) privilégiera la formation de SWCNTs.

D'une façon générale, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur repose sur la décomposition d'un gaz précurseur à la surface de particules de catalyseur dans un four porté à plus ou moins haute température. Dans le cas des nanomatériaux carbonés, le précurseur est un gaz carboné et les particules sont le plus souvent de fines gouttelettes métalliques. Il existe plusieurs types de sources de carbone. Le premier gaz utilisé a été l'acétylène et la réaction de décomposition s'effectuait en présence de fines particules de fer [81]. Aujourd'hui, les sources de carbone varient : des hydrocarbures gazeux tels que le méthylacétylène [82], l'éthane [83], le monoxyde de carbone [84] ou de source liquide tel que le benzène [85,86]. La fonction de précurseur peut également être assurée par des polymères, comme rapporté par les travaux effectués sur des polymères linéaires (polypropylène, polyéthylène ou alcool polyvinylique) en présence du ferrocène ($C_5H_{10}-Fe-C_5H_{10}$) [87,88]. La décomposition de ces molécules au contact de la particule métallique provoque la libération d'atomes de carbone qui précipitent à sa surface. Cette condensation induit la croissance d'un tube de carbone cristallisé ayant comme diamètre la dimension de la goutte. Pour favoriser la décomposition du gaz ainsi que la croissance de ces structures, le dépôt s'effectue dans un four porté à une température comprise entre 500°C et 1100°C, en fonction de la nature du précurseur. L'aspect le plus délicat de cette méthode de synthèse réside dans la préparation et le contrôle de la taille des particules de catalyseur puisque la taille et la répartition de ces gouttelettes conditionnent la nature et la densité des structures carbonées produites.

Il existe d'autres voies de synthèse de nanotubes. L'une consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte (He, Ar ou encore N_2) ou en présence de catalyseurs. Cette décharge entraîne la formation d'un plasma au niveau de l'anode, dont la température peut atteindre 600°C. Ce plasma se condense sur la cathode en

un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée très dense et contenant les nanotubes. La présence de catalyseurs permet d'abaisser la température de réaction et d'augmenter la productivité. La simplicité de mise en œuvre et le coût réduit sont les principaux avantages de la méthode de l'arc électrique. Mais les processus qui se déroulent lors de ce type de synthèse sont complexes, rendant parfois délicat leur contrôle. Pour optimiser la production, qualitativement autant que quantitativement, il est nécessaire de contrôler un grand nombre de paramètres parmi lesquels : la nature des catalyseurs et leurs concentrations, la nature et la pression de l'atmosphère gazeuse, le courant ou encore la géométrie du réacteur [89,90].

Au rang des synthèses réalisées à hautes températures, il peut être décrit la méthode par ablation laser. Cette technique, découverte par Guo et al. en 1995 [91], consiste à bombarder une cible de graphite avec un rayonnement laser de forte énergie. Les conditions de synthèse sont similaires à celle de l'arc électrique, et la nature des nanotubes varie selon le type de laser utilisé : continu ou pulsé. Sous l'influence du rayonnement laser, le graphite est soit sublimé soit expulsé en petits agrégats de quelques atomes. Ce procédé, bien que plus coûteux que le précédent, présente un nombre plus restreint de paramètres de contrôle et un rendement de synthèse plus important. Cependant cette méthode par ablation laser favorise la croissance de SWCNTs. Les propriétés de ces SWCNTs (longueur, chiralité, diamètre) obtenus sont comparables avec celles des produits obtenus par l'arc électrique.

Les producteurs font également appel à des méthodes dérivées de la CVD. Ren et al. [92] couplent l'utilisation d'un plasma au procédé chimique. Cette méthode, appelée PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition a permis d'obtenir des nanotubes de carbone présentant une structure bien alignée. Plusieurs méthodes par plasma furent ensuite utilisées pour la croissance des MWCNTs alignés verticalement [93-95]. Une autre méthode consiste à produire des MWCNTs à partir de carbone poreux issu de noir de carbone sans ajout de catalyseur [96] : le procédé est appelé CFCVD pour Catalyst-Free Chemical Vapor Deposition. Ces dernières techniques de synthèse conduisent à la formation de nanotubes qui présentent souvent une graphitisation nettement moins élevée que ceux obtenus par arc électrique ou par ablation laser. En revanche, leurs caractéristiques géométriques (longueur, diamètre) sont beaucoup plus uniformes. Il est également possible d'orienter la croissance des tubes en les synthétisant sur des plots de catalyseurs disposés sur un support selon une géométrie définie. Ces procédés de synthèse peuvent être utilisés pour produire des nanotubes à grande échelle à l'instar des fibres de carbone, ce qui est plus difficilement envisageable avec les voies de synthèse à haute température.

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES

Nos travaux porteront sur l'étude de trois nanotubes de différentes origines commerciales :

- des SWCNTs fabriqués par la société Helix Material Solutions (figure 4-11) [97].

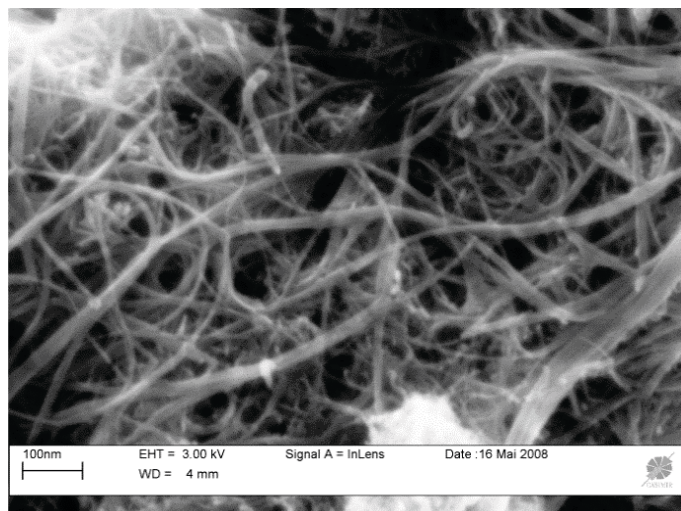


Figure 4-11: Clichés MEB des SWCNTs Helix.

- des MWCNTs fabriqués par la société CNano Technology Limited (figure 4-12).

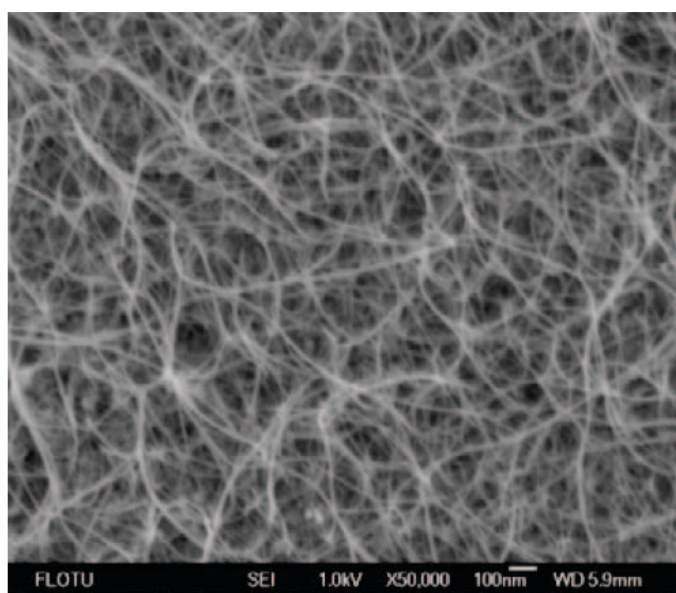


Figure 4-12: Clichés MEB des MWCNTs Cnano (données fournisseur).

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES

- des MWCNTs C100 fabriqués par la société Arkema (figure 4-13).

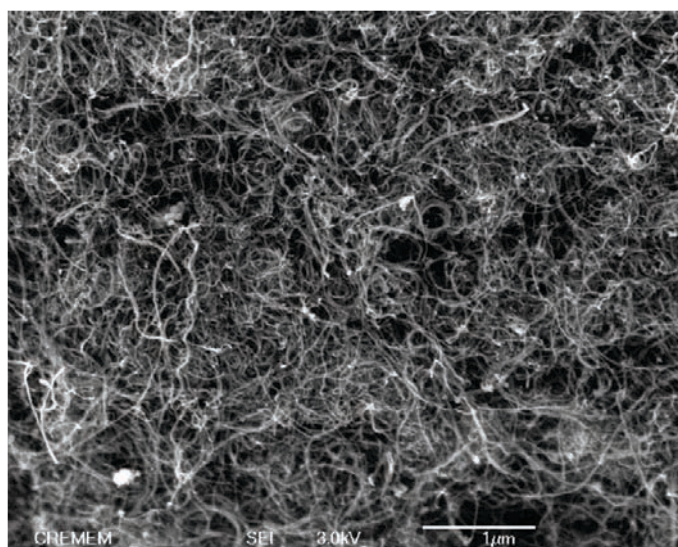


Figure 4-13: Clichés MEB des MWCNTs C100 de la société Arkema [98].

Ces trois nanomatériaux carbonés ont été obtenus par CVD. Les données recueillies après des sociétés de synthèse montrent des matériaux dont la pureté est supérieure ou égale à 90%. Les principales caractéristiques concernant ces trois produits sont regroupées dans le tableau 4-2.

Propriétés	SWCNTs Helix	MWCNTs Cnano	MWCNTs C100
Pureté (%)	> 90	> 95	> 90
Longueur moyenne (µm)	0,5 - 40	10	0,1 – 10
Diamètre moyen (nm)	1,3	11	10 – 15
Proportion de carbone amorphe (%)	< 5	non détectable	non détectable
Impureté (résidus d'oxyde métallique) (%)	/	< 5	< 7
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	300 ~ 600	≥ 200	100 ~ 250
Densité apparente (g.cm ⁻³)	/	0,03 ~ 0,15	0,05 ~ 0,15
Taux de cendre (% en masse)	< 2	/	/

Tableau 4-2: Caractéristiques physico-chimiques des SWCNTs Helix, des MWCNTs Cnano et des MWCNTs C100 (données fournisseurs).

Des mesures réalisées par spectroscopie Raman ont permis de confirmer le haut degré d'ordre des SWCNTs (figure 4-14a). Le rapport d'intensité entre la bande G (~ 1580 cm⁻¹) et la bande D (~ 1300 cm⁻¹) est supérieur à 10. Rappelons que le mode D est activé si des

défauts sont présents le long du tube (cf. chapitre II) ; ces défauts peuvent consister en un défaut d'hybridation, la présence d'un hétéro-élément (O, N) ou une liaison pendante.

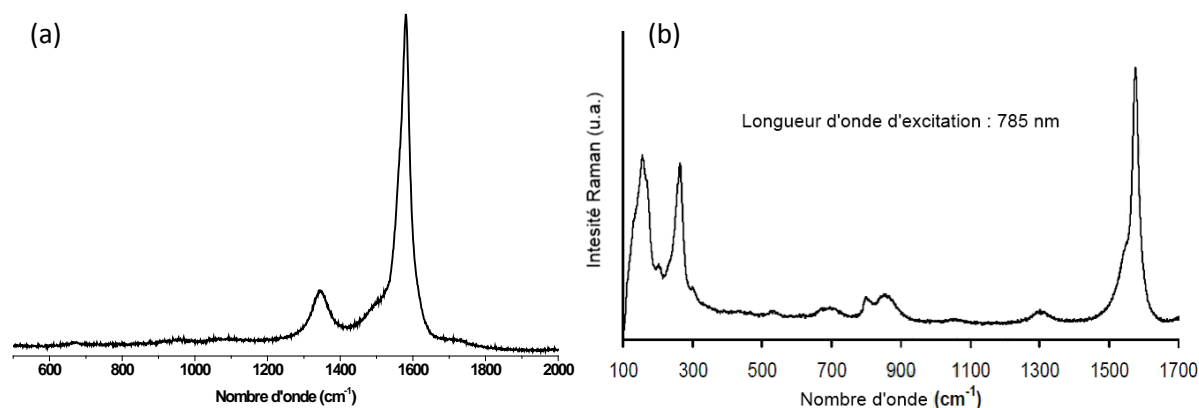


Figure 4-14: Spectres Raman des SWCNTs Helix : (a) expérimental et (b) données fournisseur.

La comparaison du spectre expérimental (figure 4-14a) et du spectre délivré par le fournisseur (figure 4-14b) montre l'homogénéité des lots. On note également sur la figure 4-14b, la présence de deux pics situés en dehors de notre gamme de nombres d'ondes, autour de 200 cm^{-1} , correspondant aux modes de respiration radiale (RBM).

Aucune donnée commerciale concernant une étude Raman des MWCNTs Cnano ou C100 n'est disponible. Le tableau 4-3 reprend les données expérimentales de ces trois types de nanotubes, extraites des diffractogrammes et spectres Raman réalisés au laboratoire.

Paramètres structuraux	SWCNTs Helix	MWCNTs Cnano	MWCNTs C100
2θ (degrés)	25,98	25,98	25,99
Distance inter-réticulaire (nm)	0,34	0,34	0,34
L_c (nm)	2,82	4,04	4,22
I_D/I_G	0,16	1,23	1,15
L_a (nm)	28,2	3,6	3,8

Tableau 4-3: Paramètres structuraux issus de la DRX et de la spectroscopie Raman.

Rappelons que ces paramètres fournissent des informations sur la structure du nanomatériau carboné. L'évolution de la position du pic de diffraction des rayons X le plus intense nous renseigne sur la distance entre deux feuillets de graphène, appelée distance inter-réticulaire. Le rapport I_D/I_G permet d'estimer la proportion de carbone sp^2 du matériau, et ainsi d'en déduire le taux de désordre. Enfin, les longueurs de cohérence selon les axes a et c, respectivement L_a et L_c , sont liées à la taille des cristallites parallèlement et perpendiculairement à l'axe de croissance.

Nos résultats expérimentaux montrent une structure différente des SWCNTs Helix. En effet, le rapport I_D/I_G est plus élevé pour les deux MWCNTs que pour les SWCNTs Helix (1,23 et 1,15 contre 0,16). Ceci implique que les MWCNTs présentent une structure plus

désordonnée. Cependant, on note également une parfaite similitude dans la position du pic de maximum intensité en DRX (2θ), ainsi qu'une même distance inter-réticulaire. L'explication tient dans le fait que les nanotubes constituant un même MWCNT ne présentent pas une chiralité identique. Au même titre que cette irrégularité influe sur les propriétés électroniques des MWCNTs [99], elle influe sur le degré d'ordre et de désordre du matériau [100].

1.2.2 Les nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbones étudiées proviennent de la société MER Corporation (USA) et seront nommées CNFs dans la suite du document. La méthode de synthèse est similaire à celle utilisée pour les nanotubes, c'est à dire la CVD. Cette synthèse est complétée par une dernière étape, un recuit à 1800°C qui permet de purifier et d'accroître le taux de graphitisation du matériau. Ainsi, ces nanofibres présentent une pureté supérieure à 90%, pour un diamètre moyen de 140 ± 30 nm et une longueur moyenne estimée à 7 ± 2 μm . La microscopie électronique à balayage (figure 4-15) montre que les fibres se présentent sous un aspect enchevêtré avec certaines connexions et des gonflements localisés aux extrémités des fibres ou aux interconnexions (figure 4-15b). Ces zones peuvent constituer des points de fragilité mécanique ou de réactivité chimique particuliers [97].

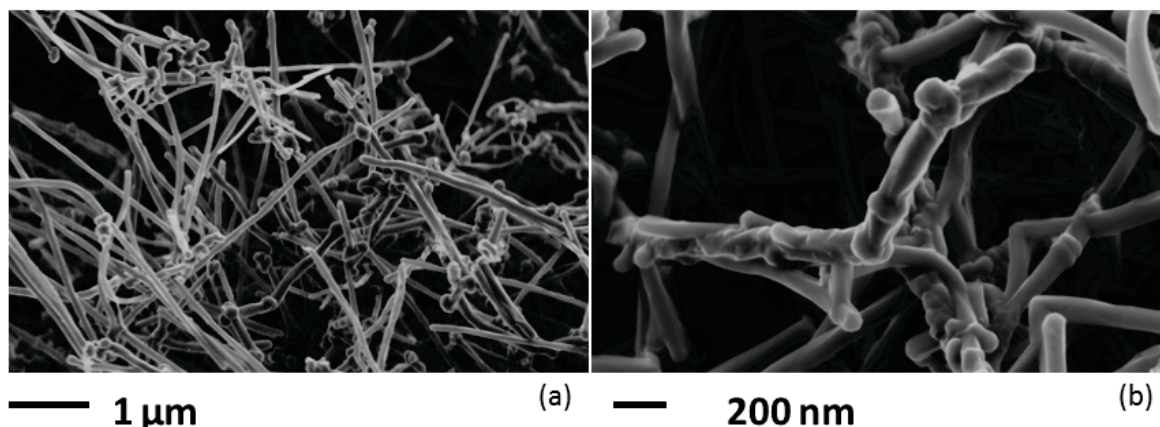


Figure 4-15: Clichés MEB des nanofibres CNFs à différents grossissements.

Les diagrammes et spectres des CNFs obtenus par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman permettent de vérifier les effets du recuit à 1800°C sous argon. Comme le montre la figure 4-16a, le pic le plus intense du diffractogramme se trouve à une position proche de 26° en 2θ attribué au plan (002) du graphite. Cette position reflète une distance inter-feuillets de 0,34 nm. La largeur à mi-hauteur ($\Delta 2\theta = 0,72^{\circ}$) du pic (002) en DRX permet d'estimer la longueur de cohérence selon l'axe c . Elle est calculée à partir de la formule de Scherrer [101] et est égale à 11,8 nm dans le cas des CNFs. Le spectre Raman (figure 4-16b) est caractéristique d'un matériau présentant un haut degré de graphitisation. Il est constaté en effet, que d'une part le rapport $I_D/I_G = 0,16$ définit une forte intensité de la bande G par rapport à la bande D et que, d'autre part, le nombre d'ondes de la bande G égal à 1574 cm^{-1} est caractéristique d'un ordre cristallin élevé.

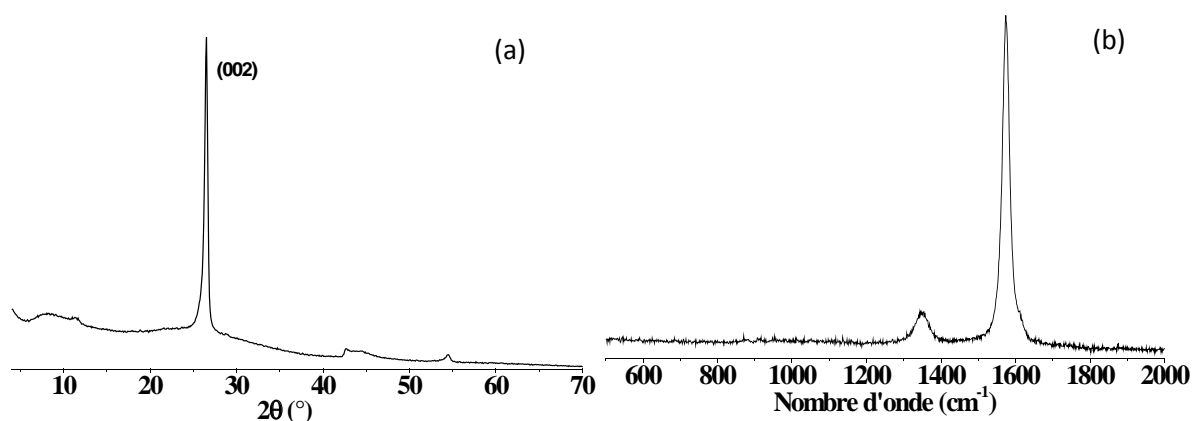


Figure 4-16: Diffractogramme (a) et spectre Raman (b) des CNFs.

La distance inter-feuillets déduite du diffractogramme est en cohérence avec l'observation faite en microscopie électronique à transmission (MET) (figure 4-17), qui donne également accès à une valeur de diamètre moyen d'environ 150 nm [97].

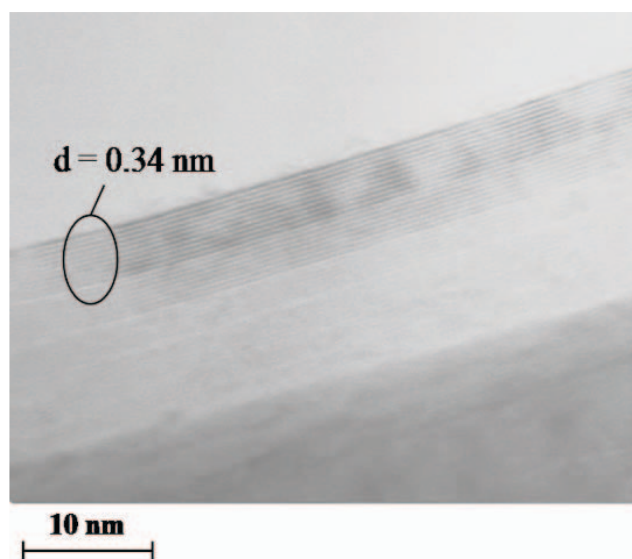


Figure 4-17: Image MET des CNFs. La distance interfeuillets mesurée est de 0,34 nm[97].

Les nanofibres MER peuvent être décrites comme des nanotubes multiparois avec un nombre de parois élevé compte tenu de leur diamètre. Le canal central des fibres est néanmoins mal défini, le rendant difficilement observable en microscopie électronique. Le choix d'autres échantillons commerciaux caractérisés par un nombre plus réduit de parois a également été fait.

1.2.3 Le mélange nanodisques/nanocônes de carbone

Dans notre étude, le mélange de nanodisques/nanocônes de carbone sera utilisé brut. Nous le noterons CNDs de par la prédominance des disques. Prenant en référence les données du fournisseur (N-Tec Norway), ce produit est composé d'un mélange de cônes et de disques de carbone de tailles nanométriques dont la proportion est 20 % et 70 % en masse respectivement, le reste étant composé de carbone amorphe. Il est directement issu de la pyrolyse d'huiles lourdes sans aucun nettoyage ni traitement physico-chimique. La figure 4-

18 [97] illustre cette distribution et révèle que les nanocônes présentent les différents angles de sommet comme nous l'avons évoqué dans le point 1.1.7 du présent chapitre. De plus, le producteur indique la présence d'impuretés : le fer (257 ppm), le silicium (85 ppm), le calcium (65 ppm) et l'aluminium (34 ppm).

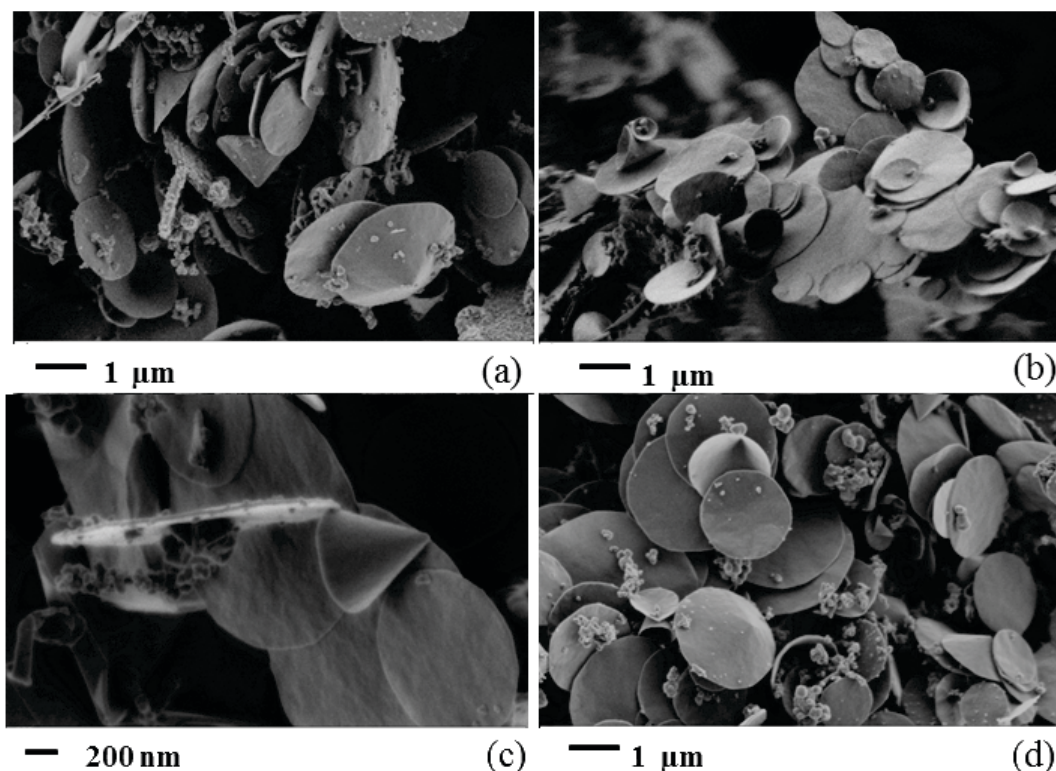


Figure 4-18: Clichés MEB du mélange CNDs à deux grossissements.

La figure 4-19 représente la distribution statistique par diamètre de cônes et disques, ainsi que de leurs épaisseurs (données fournisseur confirmées par des mesures AFM et MEB sur un grand nombre d'images). La répartition laisse apparaître une majorité de nanocônes ayant un diamètre d'environ 1 µm tandis que les nanodisques présentent une distribution plus dispersée. Les diamètres les plus présents sont compris entre 1,0 à 1,6 µm. L'épaisseur moyenne des deux nanostructures est d'environ 35 nm.

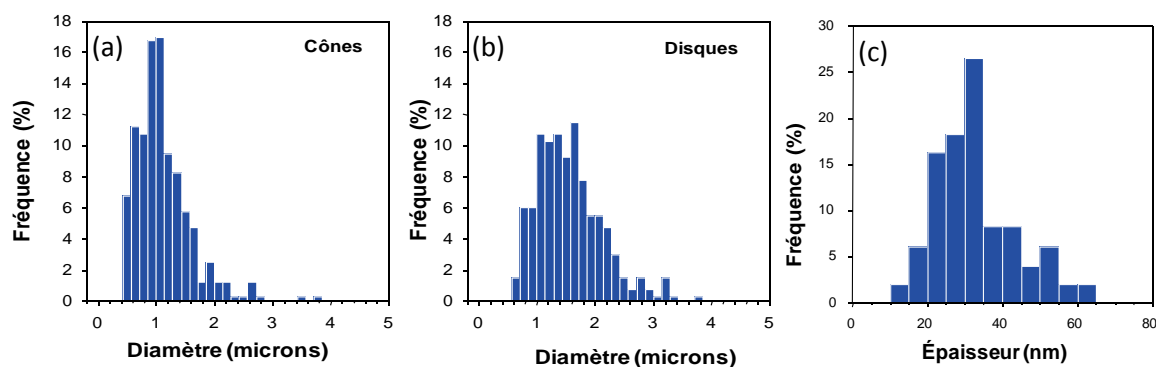


Figure 4-19: Distribution statistique par diamètre des cônes (a) et des disques (b), ainsi que leur épaisseur (c).

Le diffractogramme et le spectre Raman des CNDs sont caractéristiques d'un matériau présentant une hybridation intermédiaire entre sp^2 et sp^3 . Ainsi, le spectre Raman (figure 4-20a) montre que les intensités des bandes : G (qui est liée au degré de graphitisation, comme exposé au chapitre II point 2.2) et D (dite de désordre) sont équivalentes, avec un rapport $I_D/I_G = 1,73$. La longueur de cohérence L_a déduite vaut 2,5 nm.

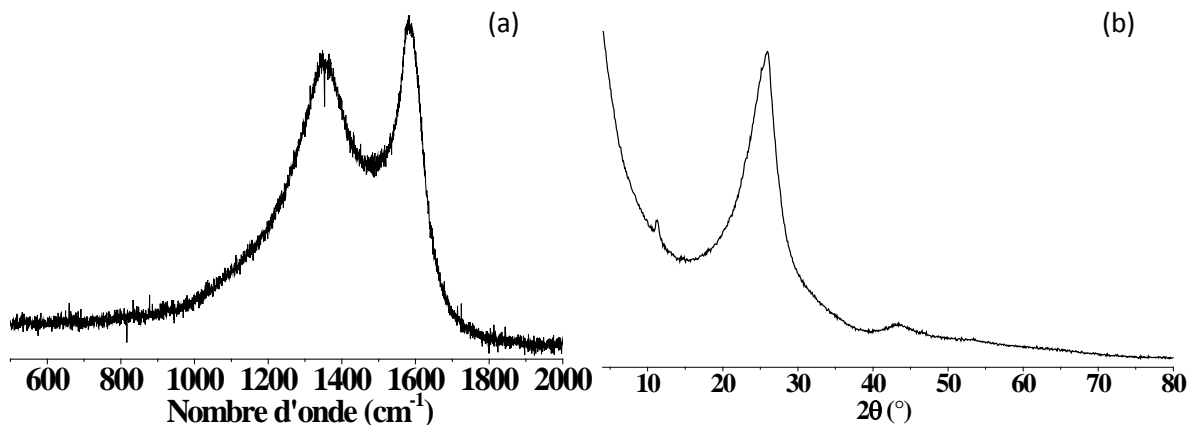


Figure 4-20: Spectre Raman (a) et diffractogramme (b) des CNDs.

La figure 4-20b reprend le diffractogramme des CNDs. La longueur de cohérence selon l'axe c, L_c , est estimée à 1,81 nm à l'aide de la formule de Scherrer [101] et la position du maximum d'intensité (25,66 ° en 2θ) reflète une distance inter-feuillets de 0,35 nm.

1.2.4 Les charbons actifs

Les charbons actifs présentent l'avantage de développer une grande surface spécifique, souvent supérieure à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Pour mettre en évidence un éventuel effet de la nanostructuration et de la porosité, nous avons intégré à notre panel de matériaux d'étude deux carbones actifs provenant de deux sociétés :

- de la société MAXSORB TECHNOLOGIES, que nous nommerons CAM, pour Carbone Activé Maxsorb,
- de la société OPTI, que nous nommerons CAO, pour Carbone Activé Opti.

La principale différence existante entre ces deux charbons actifs réside dans la nature des matériaux utilisés pour leur synthèse. Le charbon actif CAM est un brai de pétrole activé à 850 °C par l'intermédiaire d'une solution de KOH. Le charbon actif CAO, quant à lui, est synthétisé à partir de noix de coco. Peu de données sont disponibles sur ces carbones actifs. Les informations que nous avons pu réunir sont reprises dans le tableau 4-4 :

Propriétés	CAM	CAO
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	~ 2000	> 1200
Densité ($\text{g}.\text{ml}^{-1}$)	0,55	/
Taux de cendres	< 6%	/

Tableau 4-4: Propriétés des deux charbons actifs (données fournisseur).

Nos mesures de surface spécifique (BET) ont confirmé les valeurs indiquées par le fournisseur, avec une valeur de $1979 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'échantillon CAM et $1493 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'échantillon de CAO.

Nous pouvons constater ici la grande variété des nanocarbones dont nous pouvons disposer dans notre recherche de matériaux filtrants. Il est également possible de moduler leurs paramètres physico-chimiques par des traitements adaptés. Ainsi, nous pouvons faire varier la chimie de surface, la surface spécifique et le taux de désordre afin d'évaluer leurs effets sur la réactivité vis-à-vis de l'ozone et du dioxyde d'azote et donc leur influence sur les propriétés de filtration.

1.3 Traitements physico-chimiques

Pour formaliser les mécanismes réactionnels impliqués avec NO_2 et O_3 , il est impératif d'isoler le rôle joué par chaque paramètre de structure. Dans cet objectif, nous avons appliqué plusieurs types de traitements physiques et chimiques aux matériaux d'études.

Ainsi, nous pouvons différencier les traitements comme suit :

- le traitement chimique par réaction avec un oxydant puissant.
- les traitements physiques, mécaniques ou thermiques.

1.3.1 Traitement chimique

A l'exception des nanofibres, la plupart des matériaux carbonés n'ont pas subi de traitement post-synthèse et peuvent présenter des défauts de structures. La nécessité de corriger les défauts de structure induits par la présence probable de groupements oxygénés de surface (GOS) [102,103] nous a conduit à retenir un traitement par fluoration, pour convertir ces GOS en groupements fluorés.

Différentes techniques permettent de fluorer un matériau :

- la fluoration par décomposition thermique d'un agent fluorant solide qui génère du fluor atomique. Ceci permet de contrôler avec précision la quantité de fluor nécessaire de façon à favoriser la stœchiométrie désirée et à limiter la décomposition en carbonés fluorés volatils en cas d'hyperfluoration [104],
- la fluoration directe est une technique qui repose sur la réaction entre le fluor moléculaire gazeux et le matériau carboné à une température sélectionnée. Cette échelle de températures peut varier de l'ambiante pour les matériaux fragiles (de par leur état de division, leur forme nanométrique ou leur porosité) à $500 - 600^\circ\text{C}$ pour les matériaux graphitisés. A débit de fluor donné, le second paramètre important est la durée de fluoration. Elle est comprise entre quelques minutes et plusieurs heures selon le type de matériaux. Une courbure de la matrice carbonée implique un faible taux d'hybridation sp^3 dans le précurseur. Ceci génère des contraintes dans la structure carbonée qui peuvent être relaxées par la fluoration puisque ce processus se déroule

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIKES

avec changement d'hybridation du carbone de sp^2 à sp^3 . Plus sa courbure augmente, plus la réactivité du précurseur carboné est marquée.

Compte tenu de l'objectif du traitement, nous avons choisi d'utiliser la fluoration directe. Pour chaque expérience, une masse de 100 mg du précurseur est utilisée. Toutes les fluorations sont effectuées sous un flux continu de fluor moléculaire pur avec une pression d'environ 1 atm. La réaction de fluoration est reprise dans l'équation suivante :



avec $0 < x < 4$, où x est le taux de fluoration. Si x est largement supérieur à 1, des groupements volatils de type CF_4 , C_2F_6 se forment. On parle alors d'hyperfluoruration qui correspond à une combustion sous atmosphère de fluor. Lorsque la température de fluoration est adaptée, l'hyperfluoruration peut être limitée et le taux de fluoration ne dépasse pas 1.

Le dispositif utilisé (figure 4-21) est constitué d'un four dans lequel est placé un réacteur tubulaire horizontal en alliage de type Monel (Nickel/Cuivre) passivé par NiF_2 . Ce dispositif est complété par :

- un régulateur de température numérique permettant d'atteindre des températures de l'ordre de $700^\circ C$,
- un système de refroidissement du réacteur par circulation d'eau placé aux deux extrémités,
- une alimentation en flux gazeux (N_2 ou F_2) contrôlée par le biais de plusieurs vannes situées en amont du dispositif,
- un piège contenant de la chaux sodée ($Ca(OH)_2$) permettant une neutralisation du F_2 excédentaire.

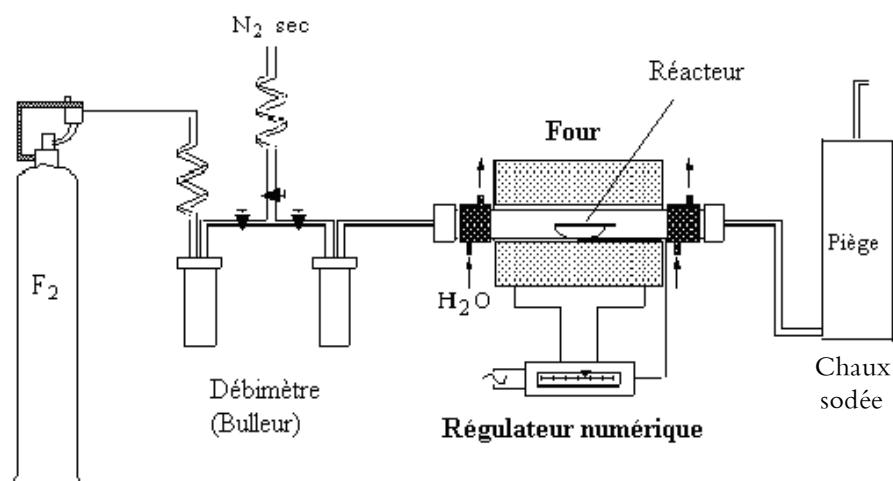


Figure 4-21: Schéma du banc de fluoration.

La fluoration directe est une méthode chimique efficace pour fonctionnaliser les matériaux carbonés. Cependant, en raison de la grande réactivité du fluor moléculaire, des limites apparaissent lors de la fluoration de certains matériaux dits "fragiles" tels que les SWCNTs et les carbones activés qui sont sensibles à l'hyperfluoruration. La fluoration du matériau a pour but initial de remplacer l'intégralité des GOS par des atomes de fluor. De

plus, elle permet de réduire le taux de défauts structuraux, comme les liaisons pendantes, par greffage d'atomes de fluor. En respectant ce mode opératoire, plusieurs échantillons ont été fluorés. Les conditions détaillées de traitement des échantillons sont récapitulées dans le tableau 4-5, qui précise le taux de fluoration obtenu par prise de masse, autrement dit la composition x dans CF_x . Dans la suite du document nous différencierons les différents échantillons par leur température de fluoration. Les notations choisies seront de type ECH-FT, où ECH représente l'échantillon, F le traitement par fluoration et T la température de fluoration.

Type de nanocarbone	Nature du nanocarbone	Température de fluoration	Temps de fluoration	Taux de fluoration	Notation
CNFs	Nanofibres	380 °C	16h	$CF_{0,04}$	CNFs-F380
	Nanofibres	405 °C	16h	$CF_{0,16}$	CNFs-F405
CNDs	Nanocônes/ nanodisques	200 °C	3h	$CF_{0,04}$	CNDs-F200
CAM	Charbon actif Origine Maxsorb	Température ambiante	15h	$CF_{0,51}$	CAM-F
CAO	Charbon actif Origine Opti	Température ambiante	24h	$CF_{0,15}$	CAO-F
	Charbon actif Origine Opti	203 °C	7h	$CF_{0,78}$	CAO-F203

Tableau 4-5: Tableau récapitulatif des conditions de fluoration et du taux de fluoration des nanomatériaux étudiés.

Avant chaque fluoration, un dégazage sous flux de N_2 à 150°C est systématiquement appliqué. Son rôle est de désorber les molécules d'eau présentes dans l'enceinte. En effet leur réaction avec le fluor moléculaire forme de l'acide fluorhydrique HF, qui catalyse la fluoration avec un risque d'inhomogénéité selon la présence initiale ou non d'eau adsorbée. La température de fluoration a été optimisée pour limiter la fluoration à la surface du nanocarbone. Par exemple, une composition $CF_{0,04}$ est obtenue à 380°C et 200°C, respectivement pour les nanofibres et les nanodisques. La réactivité supérieure des disques s'explique par leur taux de graphitisation plus faible [105]. Les parties amorphes des disques et cônes réagissent à faible température avec le fluor moléculaire, comme les carbones activés pour lesquels la réaction se déroule dès la température ambiante. Pour ces derniers, nous avons obtenus deux niveaux de degrés de fluoration. Les échantillons CAM-F et CAO-F203 présentent respectivement un taux de fluoration de 0,51 et 0,78. Un dernier échantillon a été réalisé à partir du CAO, mais à basse température et durant un temps d'exposition long (24 h à température ambiante). Malgré un temps de fluoration plus important, l'échantillon obtenu présente un taux de fluoration beaucoup plus faible que les deux échantillons précédents, $CF_{0,15}$. Cette différence s'explique par une réactivité plus importante du carbone activé CAM vis-à-vis du fluor.

1.3.2 Traitements physiques et thermiques

Les traitements précédemment décrits agissaient principalement sur la chimie de surface des matériaux. Ceux développés ci-dessous visent à modifier l'ordre cristallin du

nanomatériau carboné, en l'augmentant par traitement thermique ou en le réduisant par traitement mécanique.

Le traitement mécanique a été réalisé par broyage, dans un broyeur à bille, à température et pression atmosphérique et sous atmosphère non contrôlée. Un mouvement de va-et-vient vertical selon une amplitude de 3 cm a été appliqué à un bol en inox de 25 ml contenant une bille en inox de 1 cm de diamètre. Les chocs de la bille assurent le broyage dont l'étendue a été modulée par le temps de traitement. Des échantillons de CNFs ont été broyés durant deux périodes différentes : 20 minutes et 1 heure. Nous nommerons les échantillons en fonction du temps de broyage, soit respectivement CNFS-g0,33 et CNFs-g1.

La figure 4-22 met en avant les effets du broyage sur la morphologie des nanofibres de carbone. Ce type d'action mécanique entraîne la rupture des fibres, dont la longueur décroît progressivement. Les fractions de fibres s'agglomèrent alors pour former des grains de taille micrométrique.

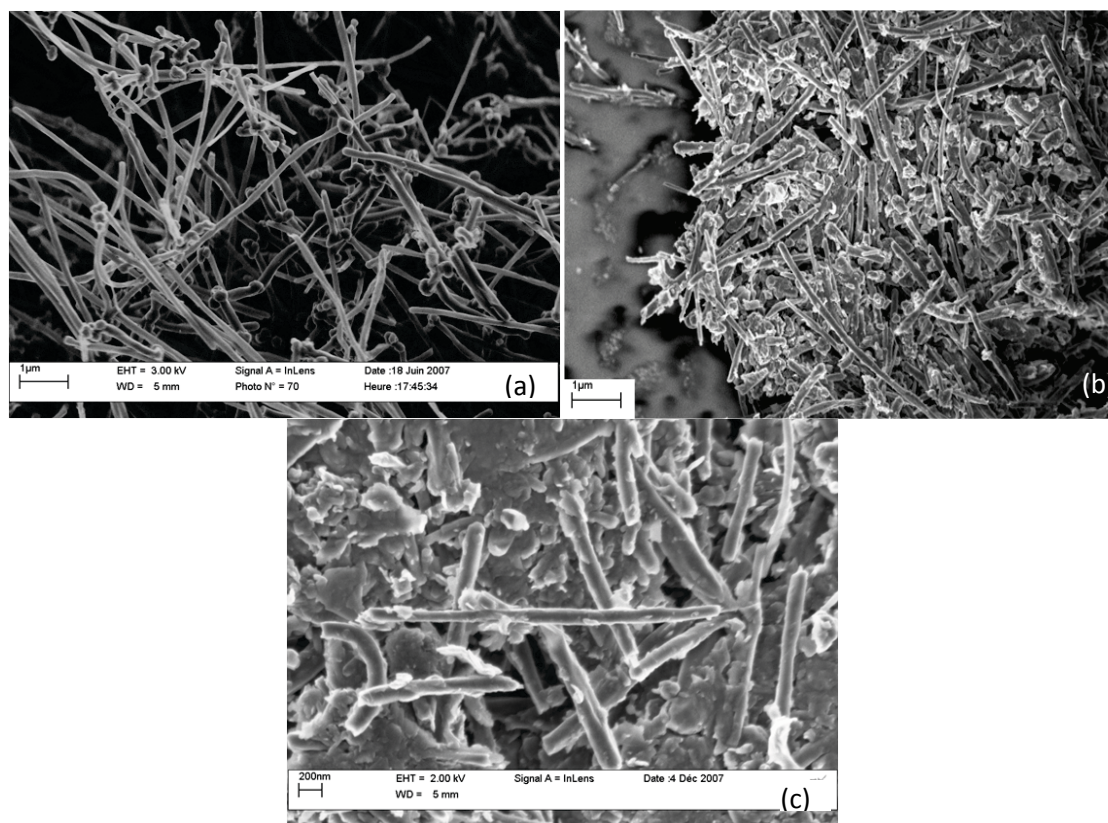


Figure 4-22: Clichés MEB des CNFs (a), CNFs-g0,33 (b), CNFs-g1 (c).

Le traitement thermique a été réalisé sur le mélange de nanocônes/nanodisques de carbone. Ce mélange a subi un "recuit" à 2700°C sous atmosphère inerte d'argon. Nous le nommerons CNDs-G. Ce traitement permet, d'une part, l'élimination des impuretés présentes dans l'échantillon brut, comme les résidus d'huiles lourdes, et d'autre part, la graphitisation du matériau se traduisant par une augmentation de la dimension des domaines cristallisés. Les images MEB des CNDs-G (figure 4-23) montrent que le traitement thermique modifie très peu la géométrie des nanocônes/nanodisques en termes d'épaisseur et de diamètre.

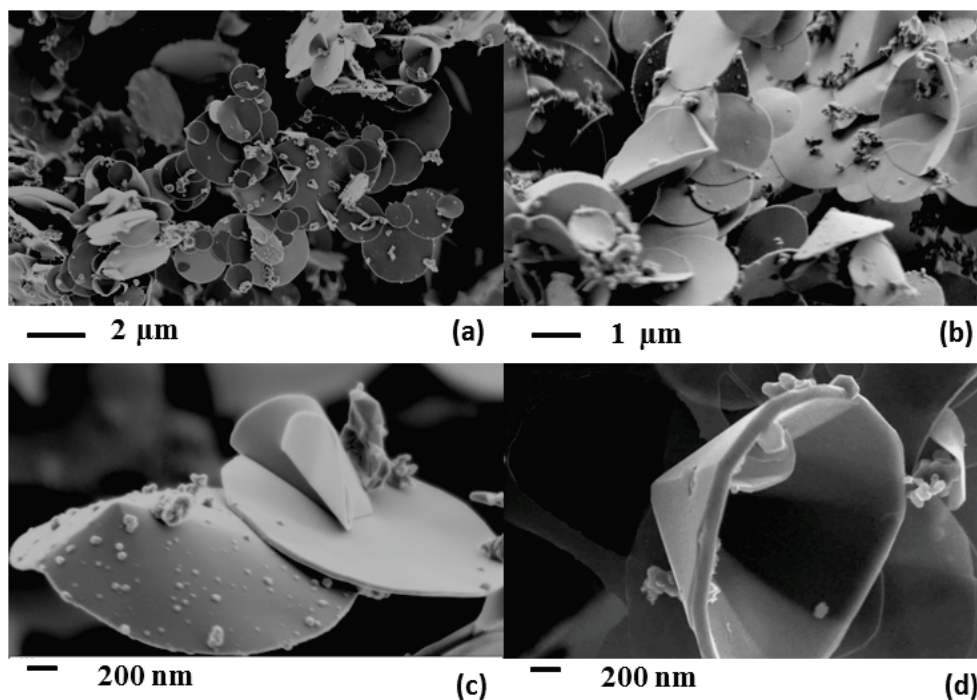


Figure 4-23: Clichés MEB du mélange CNDs-G traités à 2700°C sous argon à différentes échelles d'agrandissement.

Les données fournisseur rapportent un diamètre moyen centré à 1,5 μm pour les nanodisques et à 1,0 μm pour les nanocônes. Remarquons tout de même une modification de la symétrie des cônes puisque certains sommets semblent s'être déplacés vers le bord du cône (figure 4-23c). De plus, on peut noter l'apparition de facettes sur certaines parties des nanocônes (figure 4-23d). Ces deux observations laissent penser à une possible conversion des nanocônes en nanodisques par aplatissement (cône ouvert au centre de la figure 4-23b). La microscopie électronique à balayage ne permettant qu'une observation de la morphologie du matériau, cette étude doit donc être complétée par des caractérisations physico-chimiques pertinentes.

1.4 Analyse comparative de la structure et de la morphologie des matériaux d'étude

1.4.1 Etude structurale

La spectroscopie Raman permet de suivre l'évolution de l'ordre cristallin par l'analyse du rapport I_D/I_G et l'estimation de la longueur de cohérence dans le plan L_a . L'étude par DRX nous permettra de déduire la taille des cristallites suivant l'axe c , L_c . L'ensemble des résultats est repris dans le tableau 4-6.

Type de nanocarbone	Nature du nanocarbone	I_D/I_G	L_a (nm)	2θ (degrés)	L_c (nm)	Distance inter-réticulaire d_{002} (nm)
CNFs	Nanofibres	0,16	27,4	26,00	11,3	0,34
CNFs-g0,33	Nanofibres broyées 20 minutes	0,32	13,8	26,44	15,1	0,34
CNFs-g1	Nanofibres broyées 1 heure	1,23	3,6	26,12	2,9	0,34
CNFs-F380	Nanofibres fluorées $CF_{0,04}$	0,18	24,4	/	/	/
CNFs-F405	Nanofibres fluorées $CF_{0,16}$	0,16	27,5	/	/	/
CNDs	Nanocônes/nanodisques	1,73	2,5	25,66	1,8	0,35
CNDs-G	Nanocônes/nanodisques graphitisés	0,12	36,5	26,46	24,0	0,34
CNDs-F200	Nanocônes/nanodisques fluorées $CF_{0,04}$	1,43	3,1	25,50	1,5	0,35

Tableau 4-6: Propriétés structurales des produits ayant subi des modifications physico-chimiques.

L'analyse des résultats obtenus nous permet de mettre en évidence trois comportements :

- l'augmentation du rapport I_D/I_G avec le temps de broyage, c'est-à-dire une diminution de L_a . Le broyage induit en effet une amorphisation, confirmée par DRX par l'évolution de la longueur de cohérence selon c, L_c .
- le recuit à 2700°C des nanodisques induit un effet opposé. La graphitisation s'accompagne d'une augmentation de la taille des cristallites dans le plan de graphène et perpendiculairement à celui-ci.
- la fluoration entraîne des modifications d'ordre morphologique. La fluoration modérée, conduisant à une incorporation limitée de fluor, permet également d'accroître légèrement l'ordre dans la structure carbonée. On observe ce comportement pour l'échantillon CNDs-F200 pour lequel la présence d'atomes de fluor entraîne une diminution du rapport I_D/I_G . Cette diminution peut s'expliquer par la décomposition sous fluor des carbones amorphes et des défauts de surface. Cet effet n'est pas perceptible sur les fibres car elles présentent un ordre cristallin intrinsèquement très prononcé.

Plus généralement, il faut noter que la position de la raie 002 de la structure graphitique ainsi que la distance inter-réticulaire d_{002} sont peu affectées quel que soit le type de traitement.

1.4.2 Etude texturale

Les changements morphologiques, observés par MEB, s'accompagnent de modifications texturales des nanomatériaux. Les propriétés de surface ont donc été caractérisées à l'aide de mesures d'adsorption de N_2 à 77 K, qualitativement sur la nature de la porosité et quantitativement sur les surfaces spécifiques déduites par la méthode BET.

Les figures 4-24a et b présentent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour les deux CNFs traitées mécaniquement (figure 4-24a) et pour les CNFs modifiées chimiquement (figure 4-24b). La forme des isothermes d'adsorption et de désorption des CNFs initiaux suggère une porosité essentiellement inter-particulaire. En effet, les isothermes sont majoritairement de type II selon la classification IUPAC [106,107], caractéristique d'un matériau non-poreux ou macroporeux (diamètre de pore supérieur à 50 nm). On constate peu de changements sur la forme des isothermes. Cependant, dans le cas du broyage prolongé, on note une augmentation de la quantité d'azote adsorbée dans le domaine des très basses pressions relatives ($p/p_0 < 0,1$). Une telle évolution est caractéristique de la formation de micropores. Dans le cas des produits traités chimiquement, l'apparition d'une hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption montre la création de mésopores. La fluoruration entraîne donc la formation d'une faible mésoporosité dans un matériau originellement non poreux.

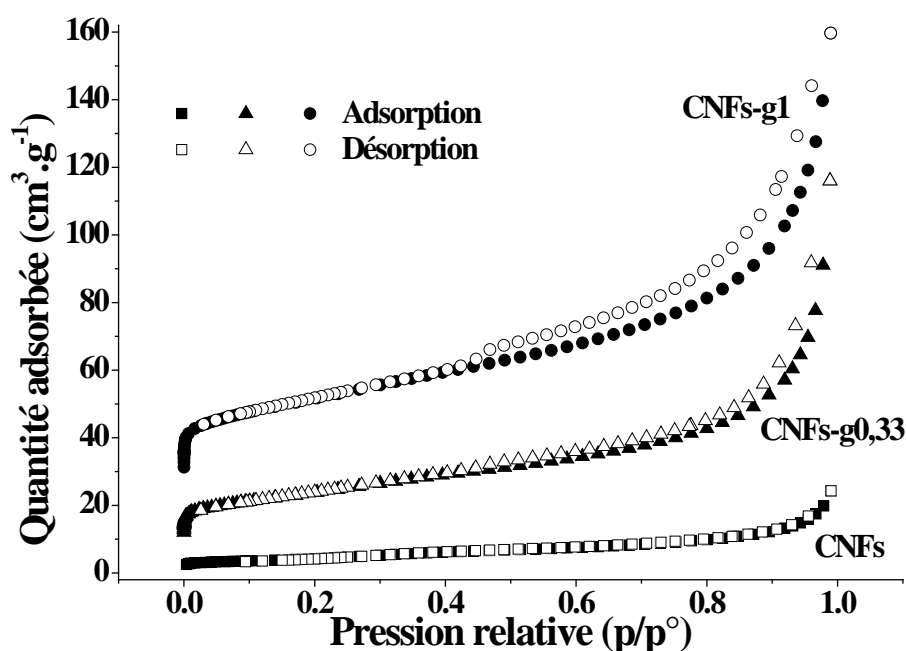


Figure 4-24a: Evolution des surfaces spécifiques en fonction des différents traitements physiques. Pour plus de lisibilité, les quantités adsorbées sont décalées de 10 $cm^3.g^{-1}$ pour CNFs-g0,33 et de 25 $cm^3.g^{-1}$ pour CNFs-g1.

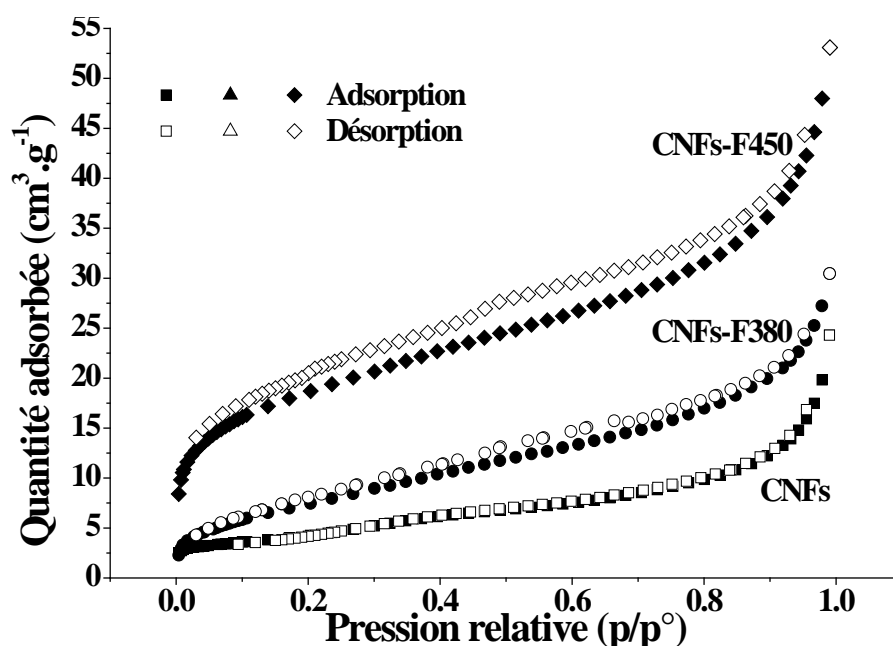


Figure 4-24b: Evolution des surfaces spécifiques en fonction des différents traitements chimiques (b).

Il convient d'ajouter que ces isothermes sont caractéristiques de tous les nanocarbone étudiés et qualifiés de non-poreux. Le tableau 4-7 reprend les résultats obtenus par la méthode BET pour les échantillons CNFs et CNDs avant et après traitements physico-chimiques. La surface spécifique des CNFs initiale est faible, de l'ordre de $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, en accord avec le caractère non-poreux. Pour les produits broyés, la surface spécifique augmente avec le temps de broyage. Ceci s'explique par la création de nouvelles surfaces issues de la rupture des nanofibres. Après 1 h, elle passe de 19 à $87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (respectivement CNFs et CNFs-g1).

Nanocarbone	Nature du nanocarbone	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CNFs	Nanofibres	19
CNFs-g0,33	Nanofibres broyées 20 minutes	43
CNFs-g1	Nanofibres broyées 1 heure	87
CNFs-F380	Nanofibres fluorées $\text{CF}_{0,04}$	16
CNFs-F405	Nanofibres fluorées $\text{CF}_{0,16}$	30
CNDs	Nanocônes/nanodisques	30
CNDs-G	Nanocônes/nanodisques graphitisés	29
CNDs-F200	Nanocônes/nanodisques fluorées $\text{CF}_{0,04}$	26

Tableau 4-7: Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques des différents échantillons obtenues par mesure BET.

La fluoration modérée ($\text{CF}_{0,04}$) observée dans le cas des échantillons CNFs-F380 et CNDs-F200, affecte peu la surface spécifique des fibres et des disques en la diminuant légèrement. Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans un traitement au fluor moléculaire, le greffage d'atomes de fluor élimine les carbones amorphes en surface des nanocarbones par combustion sous atmosphère fluorée (hyperfluoration) [108,109]. Ceci est en accord avec l'évolution des spectres Raman relatifs aux CNDs et CNDs-F200 mettant en évidence une augmentation de l'ordre en surface. Ce lissage de la surface provoque une diminution de la surface spécifique. Si la fluoration est plus avancée grâce à une réaction à plus haute température (CNFs-F405), l'accommodation des atomes de fluor entraîne un gonflement de la structure, et par conséquent une augmentation de la surface externe [108]. La légère ouverture de la mésoporosité accroît également la surface BET. Celle-ci reste cependant plus faible en comparaison de celle observée lors du broyage, comme le montrent la figure 4-24b et le tableau 4-7.

Au terme de ce paragraphe consacré à la présentation et la caractérisation des nanomatériaux carbonés que nous avons sélectionnés pour notre étude, nous disposons d'informations pertinentes relatives à leurs propriétés structurales et texturales. Notre axe de travail consistera à appréhender leur comportement vis-à-vis des gaz oxydants. Pour cela, nous nous attacherons particulièrement à étudier l'influence de la morphologie, de la surface spécifique et de la chimie de surface sur les mécanismes réactionnels.

II. Réactivité des matériaux vis-à-vis des espèces gazeuses oxydantes : cas du dioxyde d'azote et de l'ozone

2.1 Filtration au moyen des nanomatériaux carbonés n'ayant pas subi de traitement chimique, thermique ou physique

Suivant la même méthodologie que nous avons mise en œuvre pour la poudre d'indigo, notre analyse concernera en premier lieu l'exposition des matériaux au dioxyde d'azote. Nous étudierons ensuite la réactivité de ces mêmes matériaux vis-à-vis de l'ozone. Les conditions expérimentales retenues sont identiques à celles utilisées pour les tests réalisés sur l'indigo dans le chapitre précédent. Ainsi, la poudre de nanocarbonate est exposée à un flux de 45 l/h sur une gamme de concentrations allant de 20 à 200 ppb, par paliers croissants et décroissants de 20 ppb.

2.1.1 Exposition au dioxyde d'azote

Les profils de concentrations des gaz NO et NO₂ en aval du filtre sont donnés sur la figure 4-25a. Chaque palier d'exposition aux gaz, d'une durée de 20 minutes, est systématiquement suivi d'un palier de repos sous atmosphère confinée. Le rendement de filtration est ensuite calculé, pour chaque palier d'exposition, à partir des quantités de gaz mesurées à intervalle de 20 minutes d'exposition.

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES

Rappelons que la formule utilisée pour calculer le rendement de filtration s'écrit sous la forme :

$$\eta = \frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}} \times 100 \quad (4.5)$$

La figure 4-25a représente l'évolution de la concentration en NO_2 mesurée par l'analyseur commercial de NO_x lors de l'exposition de la poudre de carbone activé CAM. La figure 4-25b montre les rendements de filtration relatifs à ce même matériau, mesurés à température ambiante et calculés à partir des données de la figure 4-25a en fonction de la concentration initiale de NO_2 . Lorsque l'on soumet un matériau présentant une grande surface spécifique, tels que les carbones activés non-traités, la majorité des molécules de dioxyde d'azote (>90%) est piégée par le filtre.

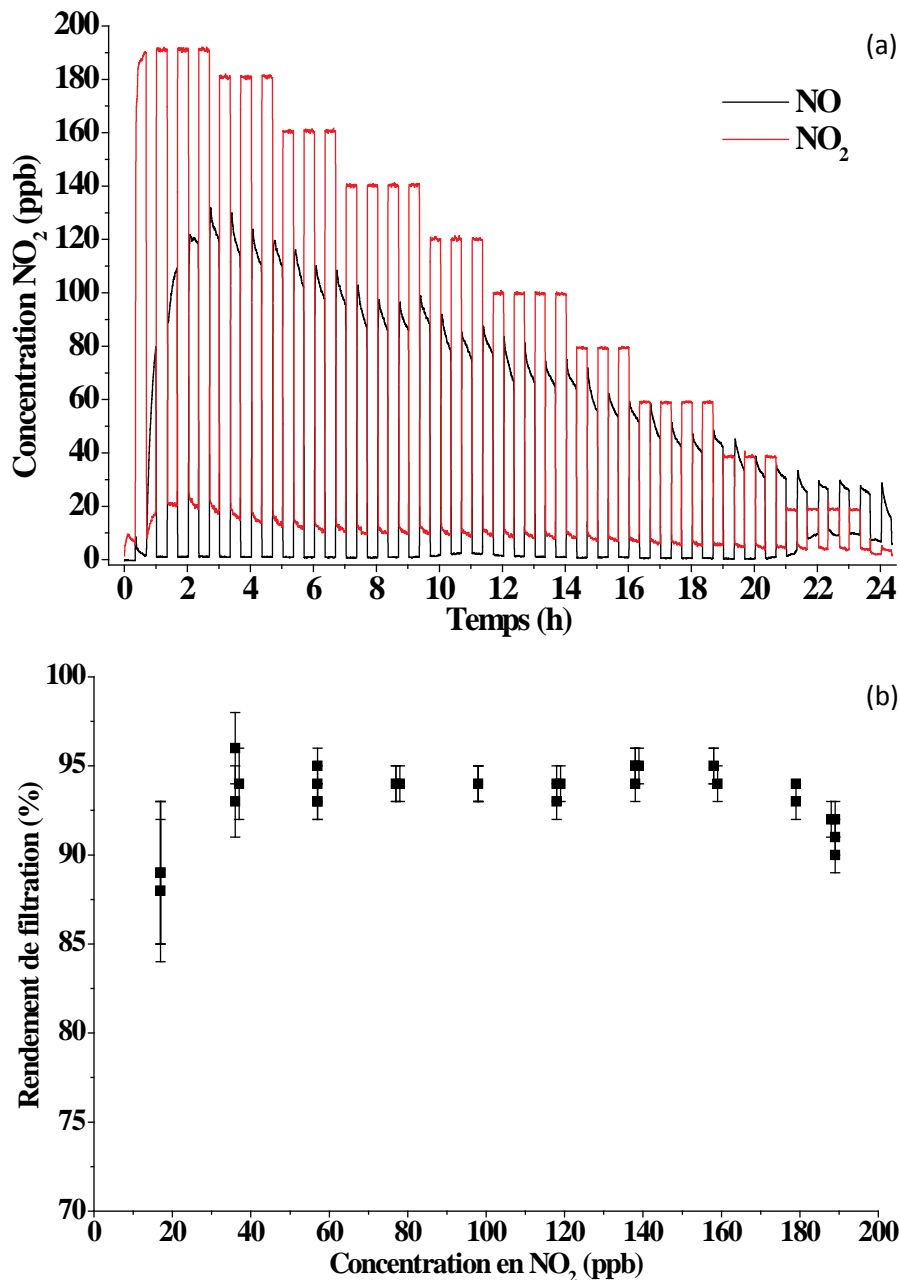


Figure 4-25: Concentrations en NO_x mesurées lors de l'exposition du carbone activé CAM au dioxyde d'azote (a) et rendement de filtration correspondant à l'exposition au dioxyde d'azote (b).

Ces résultats expérimentaux montrent que les rendements de filtration sont très élevés (> 95 %) dans la gamme de concentrations étudiée. La figure 4-25a met aussi en évidence une bonne reproductibilité de mesure. La forte production de NO durant les temps d'exposition implique une grande réactivité chimique du carbone activé avec les molécules de NO₂.

A l'opposé de ces résultats, lorsque le nanocarbone possède une surface spécifique suffisamment faible, son rendement de filtration vis-à-vis de NO₂ demeure très limité. Lors des tests, seuls deux matériaux, les nanofibres et le mélange nanocônes/nanodisques, ont présenté une inertie chimique presque totale vis-à-vis des molécules de NO₂. Ce dernier présente le rendement de filtration le plus bas, quelle que soit la concentration initiale de NO₂. La figure 4-26a représente l'évolution de la concentration en NO₂ en fonction du temps pour un filtre constitué de CNDs. L'évolution correspondante du rendement de filtration en fonction de la concentration est présentée en figure 4-26b.

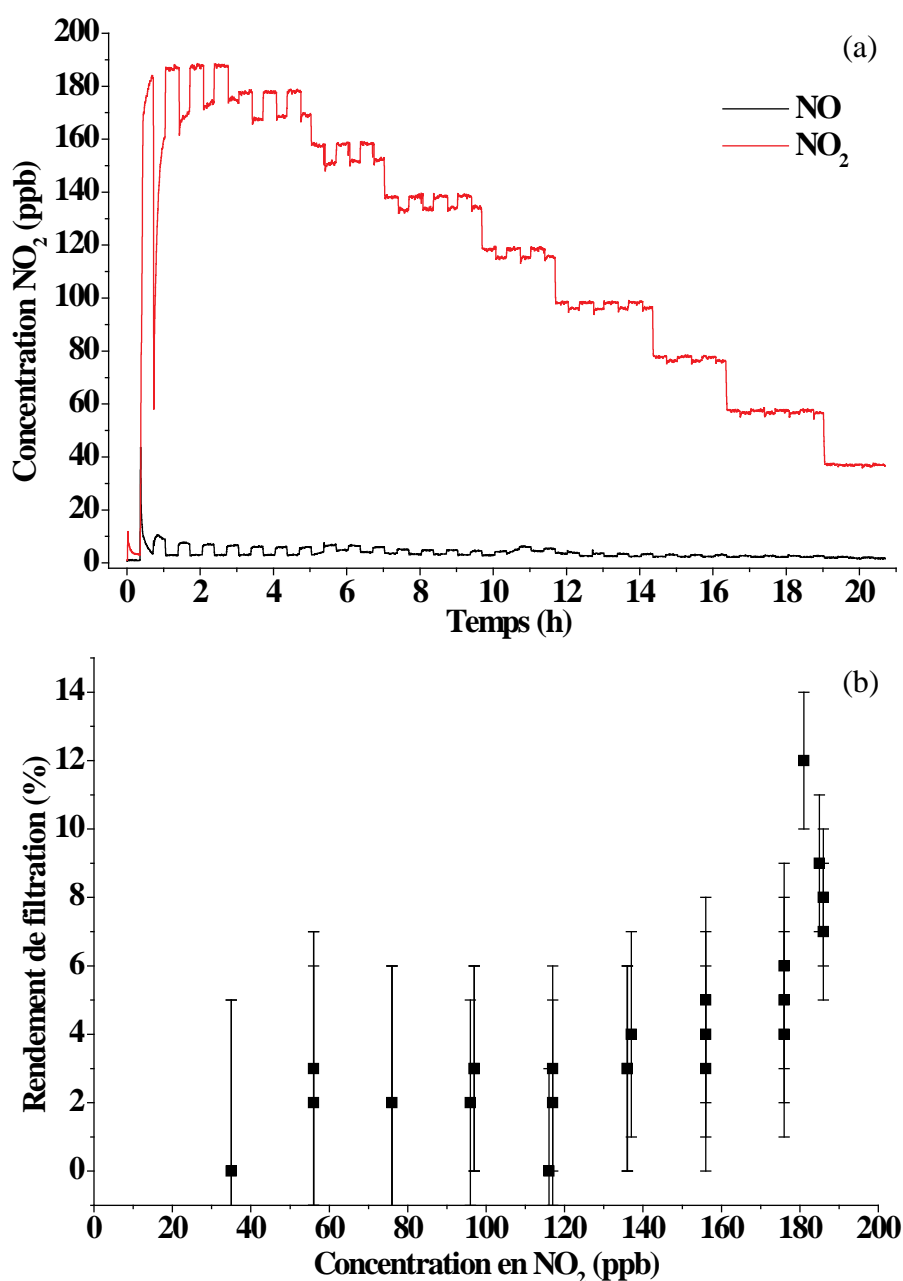


Figure 4-26: Concentrations en NO_x mesurées lors de l'exposition du mélange nanocônes/nanodisques de carbone CNDs au dioxyde d'azote (a). Les rendements de filtration sont reportés en (b).

Ces résultats expérimentaux montrent que les rendements de filtration restent faibles dans la gamme de concentrations étudiée. Ils mettent également en évidence l'existence d'un régime transitoire et d'un régime stationnaire. Le comportement transitoire s'observe durant les premières expositions et reste corrélé à la production de NO. Ce phénomène, lié à la production de gaz NO en aval du filtre, n'est observé qu'aux premiers cycles de sensibilisation et ne se reproduit plus dans la suite de l'utilisation du nanocarbone comme matériau filtrant. Après seulement 5 cycles, on observe le régime stationnaire pour lequel les rendements restent inférieurs à 5 %. Notre interprétation repose sur le fait qu'en première utilisation une partie des molécules de NO₂ interagit par chimisorption avec des sites associés à des défauts de surface, telles que des liaisons pendantes de la matrice carbonée ou des groupements oxygénés de surface, et conduit à la production de NO. Cette réaction rapide étant irréversible, elle n'a donc lieu qu'en début d'exposition. A l'issue de cette phase, comme l'illustre la figure 4-26, une parfaite reproductibilité est observée sur les résultats de filtration attestant que la réactivité chimique des molécules de NO₂ avec les CNDs reste faible en régime permanent. Cette interaction résiduelle, pour laquelle aucune production de NO ne peut être observée s'explique par un phénomène de physisorption dans la matrice carbonée [110].

Un autre comportement est observable et concerne la plupart des nanomatériaux carbonés, dont les nanotubes de carbone multiparois MWCNTs Cnano, qui présentent une surface spécifique intermédiaire ($182 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) entre celles associées aux carbones activés ($\approx 2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le CAM) et aux CNDs ($30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Lors de l'exposition des MWCNTs Cnano au NO₂, les évolutions en monoxyde et en dioxyde d'azote en aval du filtre en fonction du temps présentent une courbe de tracé approchant de ce qui a été observé pour les CNDs dans les mêmes conditions. L'évolution du rendement de filtration retranscrit les deux étapes : une forte filtration lors des premiers paliers d'exposition suivie d'une décroissance et d'une stabilisation. Les figures 4-27a et b représentent les données obtenues lors de l'exposition de l'échantillon MWCNTs Cnano dans les conditions expérimentales précédemment fixées.

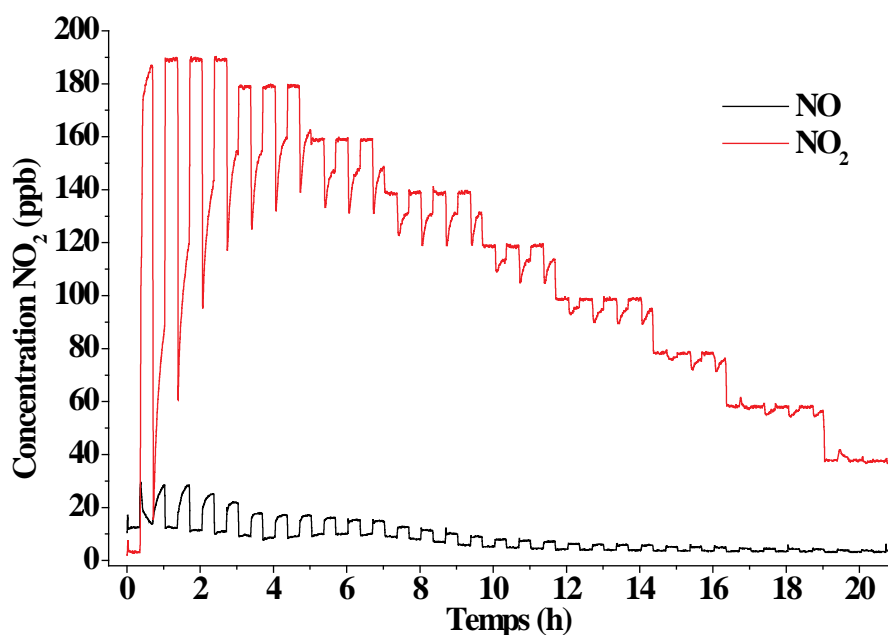


Figure 4-27a: Résultats obtenus lors de l'exposition des nanotubes de carbone multiparois MWCNTs Cnano au dioxyde d'azote.

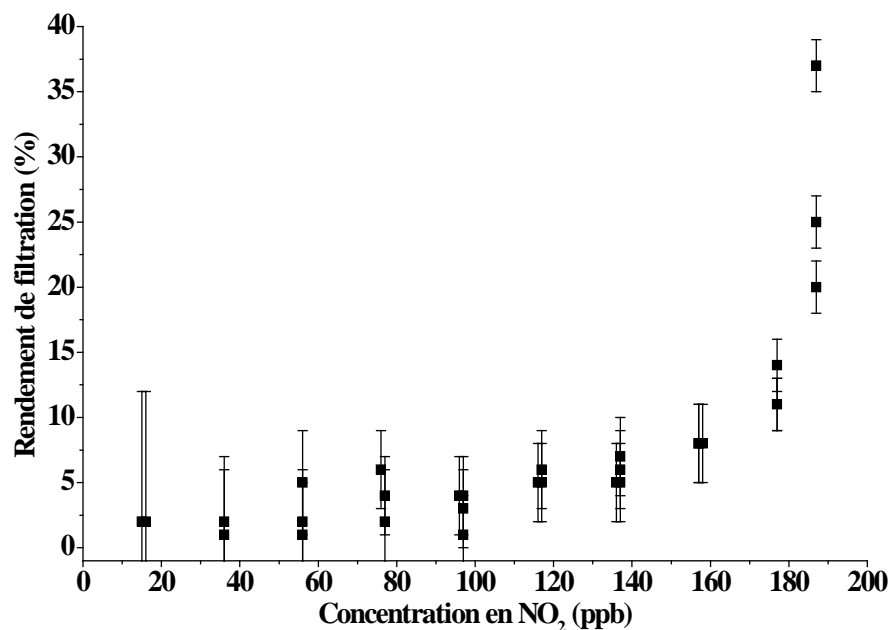


Figure 4-27b: Rendement de filtration correspondant à l'exposition des nanotubes de carbone multiparois MWCNTs Cnano au dioxyde d'azote.

La filtration de NO₂ est importante dès les premières expositions et est corrélée à la présence de NO. A l'issue de cette étape, le filtre n'a plus qu'un effet mineur sur les concentrations de NO₂. Une étape de "pré-conditionnement" grâce à des cycles de sensibilisation au NO₂ est donc nécessaire au début de la mise en œuvre des MWCNTs Cnano. Nous avons expérimentalement montré qu'à l'issue de cette phase initiale, le rendement de filtration au dioxyde d'azote présente de façon reproductible une valeur inférieure à 5%.

L'ensemble des résultats de filtration à NO₂ obtenus pour les nanocarbones tels que définis au point 1.2, est donné dans le tableau 4-8. Les rendements présentés sont relatifs à la filtration de 100 ppb de dioxyde d'azote en amont des nanomatériaux carbonés n'ayant pas subi de traitement physique ou chimique. Les données correspondent aux résultats obtenus à l'issue de l'étape de pré-conditionnement.

Une forte disparité des résultats de filtration est relevée. La force des interactions avec NO₂ est de façon majeure liée à la texture du matériau : les produits possédant une grande surface totale d'exposition au gaz (tels que les carbones activés CAM et CAO) présentent les plus forts rendements de filtration. D'une manière générale, plus la surface d'exposition diminue, plus le rendement de filtration déterminé en régime stationnaire (au-delà de la période de pré-conditionnement) décroît pour devenir quasiment négligeable : 3 % correspondant aux CNDs et 1 % pour les CNFs, comme illustré par le tableau 4-8.

Type de nanocarbone	Nature du nanocarbone	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface totale dans la cellule d'exposition (m^2)	Rendement de filtration de NO_2 (%)	Incertitude sur le rendement (%)
CAM	Carbone activé Maxsorb	1979	344,7	94,0	1,0
CAO	Carbone activé Opti	1493	327,9	95,0	1,0
SWCNT Helix	Nanotubes de carbone simple paroi	334	14,5	35,5	2,0
MWCNT Cnano	Nanotubes de carbone multi paroi	182	4,3	3,0	3,0
MWCNT C100	Nanotubes de carbone multi paroi	215	17,9	27,5	2,5
CNDs	Nanocônes/ Nanodisques de carbone	30	1,0	3,0	3,0
CNFs	Nanofibres de carbone	19	0,7	1,0	3,0

Tableau 4-8: Tableau comparatif des surfaces spécifiques et du rendement de filtration moyen des matériaux bruts.

2.1.2 Exposition à l'ozone

Les figures 4-28a et b présentent les résultats des mesures de rendements de filtration des CNDs vis-à-vis de O_3 dans une gamme de concentrations croissante de 20 à 200 ppb, fixées par pas de 20 ppb. Chaque palier d'exposition du filtre au gaz est d'une durée de 30 minutes, systématiquement suivi d'un palier de repos sous atmosphère confinée définissant ainsi une période d'exposition d'une durée d'une heure. Dans notre configuration, chaque concentration est associée à 4 périodes d'exposition.

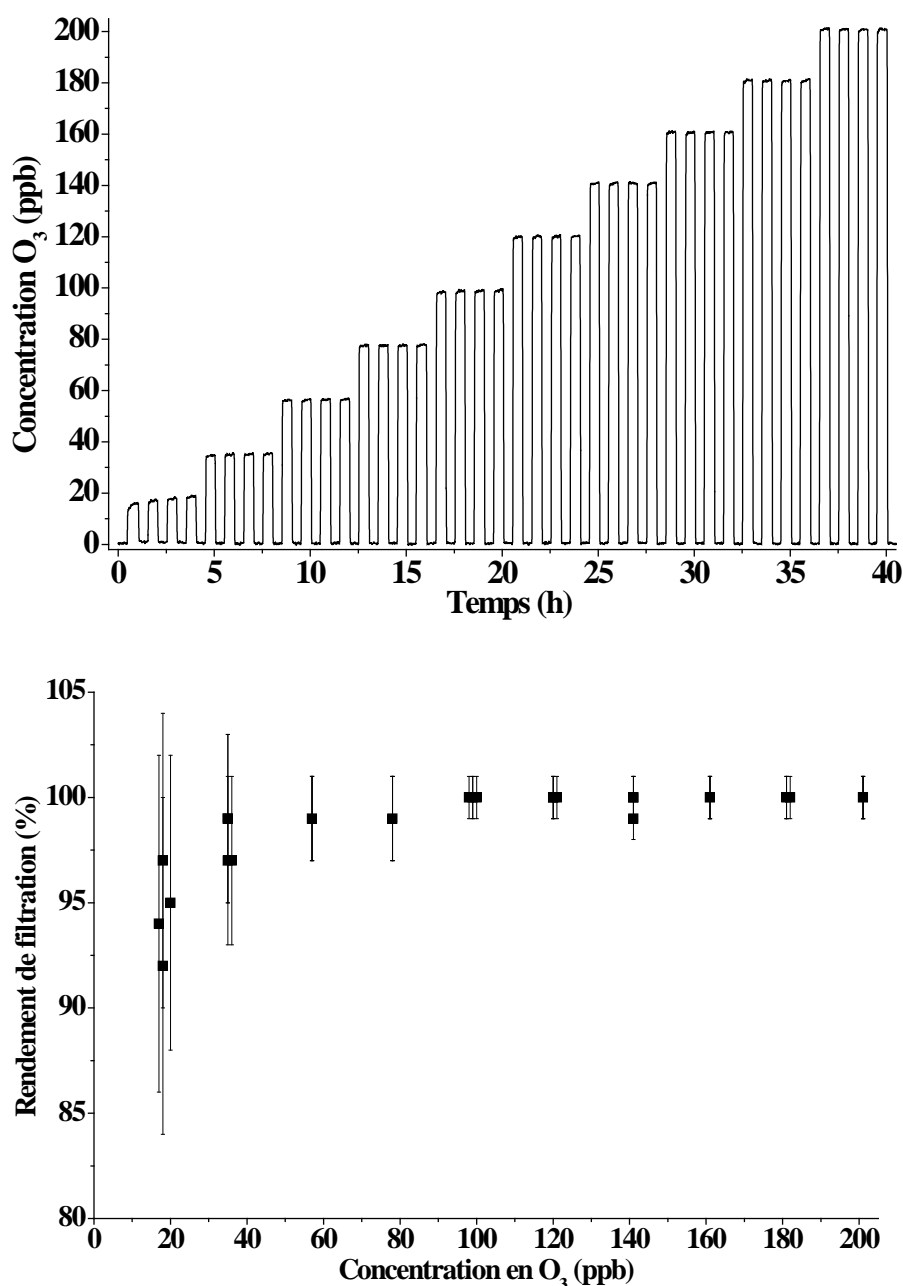


Figure 4-28: Concentrations en O_3 mesurées lors de l'exposition du mélange nanocônes/nanodisques CNDs à l'ozone (a). Les rendements de filtration sont reportés en (b).

Dans nos conditions expérimentales, quelle que soit la quantité d'ozone présente dans le mélange gazeux en amont du filtre, la concentration d'ozone est proche de 0 ppb en aval : les CNDs permettent une filtration quasi-totale de l'ozone indépendamment de la concentration et du temps d'exposition. Il est donc possible de calculer une valeur de rendement moyen sur la totalité de la gamme de concentrations. Le tableau 4-9 rassemble les rendements de filtration moyens pour les carbones étudiés non traités. Ces valeurs sont obtenues à partir de la moyenne arithmétique de l'ensemble des rendements de filtration obtenus pour chaque cycle d'exposition.

On peut observer dans ce tableau que, quelle que soit la surface spécifique développée par les différents nanocarbones, les rendements de filtration sont supérieurs à 90%. Ces

résultats expérimentaux montrent que la valeur de la surface spécifique joue un rôle beaucoup moins important dans le cas de la filtration de l'ozone que ce qui a été observé pour le dioxyde d'azote. Compte tenu de la réactivité de l'ozone et des concentrations appliquées, elle n'est pas limitante. On vérifie dans le tableau 4-9 que les CNFs présentent un rendement de filtration moyen inférieur à celui des CNDs, le rendement des CNDs étant de 98,7 % alors que les CNFs ne dépassent pas 92%. Ainsi, une surface spécifique déployée par le matériau supérieure ou égale à $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ suffit pour permettre une filtration totale de l'ozone. Pour rappel, dans les mêmes conditions expérimentales, la filtration du NO_2 associée à un rendement supérieur à 90% nécessite l'utilisation de carbones activés pour une surface spécifique de l'ordre de $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (tableau 4-8).

Type de nanocarbone	Nature du nanocarbone	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Rendement de filtration de O_3 (%)	Incertitude sur le rendement (%)
CAM	Carbone activé Maxsorb	1979	99,6	0,7
CAO	Carbone activé Opti	1493	99,4	1,0
SWCNT Helix	Nanotubes de carbone simple paroi	300 ~ 600	99,1	1,8
MWCNT Cnano	Nanotubes de carbone multi paroi	182	97,2	1,8
MWCNT C100	Nanotubes de carbone multi paroi	215	99,2	1,7
CNDs	Nanocônes/nanodisques	30	98,7	1,4
CNFs	Nanofibres	19	91,6	3,4

Tableau 4-9: Tableau comparatif des surfaces spécifiques et du rendement de filtration moyen vis-à-vis de O_3 des matériaux non traités.

2.2 Filtration au moyen des nanomatériaux carbonés ayant subi des traitements chimiques, thermiques ou physiques

Comme cité dans le point 1.3, certains de ces matériaux ont subi des traitements physico-chimiques afin de mettre en évidence les caractéristiques physico-chimiques des nanocarbones pouvant influencer les propriétés de filtration. Étudions l'effet de ces traitements sur les capacités de filtration des nanomatériaux carbonés. Les tableaux 4-10a, b et c regroupent les valeurs expérimentalement obtenues pour ces matériaux.

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX INORGANIQUES

Type de Nanocarbhone	Nature du nanocarbhone	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Rendement de filtration de NO_2 (%) – 100ppb	Rendement de filtration de O_3 (%) – 100ppb
CNFs	Nanofibres	19	~ 0	90,7
CNFs-g0,33	Nanofibres broyées 20 minutes	43	32,0	93,6
CNFs-g1	Nanofibres broyées 1 heure	87	67,0	95,1
CNFs-F380	Nanofibres fluorées $\text{CF}_{0,04}$	16	~ 0	5,4
CNFs-F405	Nanofibres fluorées $\text{CF}_{0,16}$	30	1,3	4,4

Tableau 4-10a : Tableau comparatif des surfaces spécifiques et du rendement de filtration des matériaux de type nanofibres ayant subi des traitements chimiques et physiques.

Type de Nanocarbhone	Nature du nanocarbhone	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Rendement de filtration de NO_2 (%) – 100ppb	Rendement de filtration de O_3 (%) – 100ppb
CNDs	Nanocônes/nanodisques	30	3,0	100
CNDs-F200	Nanocônes/nanodisques fluorées $\text{CF}_{0,04}$	26	~0	3,1
CNDs-G	Nanocônes/nanodisques graphitisés	29	2,9	12,8

Tableau 4-10b: Tableau comparatif des surfaces spécifiques et du rendement de filtration des matériaux de type nanocônes/nanodisques ayant subi des traitements chimiques et physiques.

Type de Nanocarbhone	Nature du nanocarbhone	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Rendement de filtration de NO_2 (%) – 100ppb	Rendement de filtration de O_3 (%) – 100ppb
CAM	Carbone activé Maxsorb	1979	94,0	99,5
CAO	Carbone activé Opti	1493	95,0	99,3
CAM-F	Carbone activé Maxsorb fluoré $\text{CF}_{0,51}$	900	8,8	99,0
CAO-F203	Carbone activé Opti fluoré $\text{CF}_{0,78}$	316	~ 0	12,8

Tableau 4-10c : Tableau comparatif des surfaces spécifiques et du rendement de filtration des matériaux de type carbones actifs ayant subi des traitements chimiques.

Les résultats du tableau 4-10a, indiquent que la surface spécifique des nanofibres augmente avec le temps de broyage induisant l'augmentation corrélée des rendements de filtration vis-à-vis des deux gaz oxydants. En particulier, le rendement de filtration à NO_2 , initialement proche de 0 % pour le matériau brut (CNFs) pour une surface spécifique de $19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, devient égal à 67 % pour le matériau broyé 1 heure et présentant une surface spécifique de $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'influence de l'augmentation de la surface spécifique est de moindre effet sur le rendement de filtration à O_3 parce qu'il est originellement supérieur à 90 % pour le matériau brut.

Il est clair que, dans nos conditions expérimentales, la valeur de la surface spécifique des nanomatériaux carbonés non traités est un paramètre majeur conditionnant la filtration au dioxyde d'azote. Ainsi, le choix d'un nanocarbone non traité présentant une surface spécifique inférieure ou égale à $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (cas des CNFs et des CNDs) permet d'obtenir une matrice quasiment perméable au dioxyde d'azote et imperméable à l'ozone.

En ce qui concerne le traitement thermique (graphitisation), la surface spécifique des CNDs a très peu évoluée après graphitisation ($30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les CNDs et $29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les CNDs-G). Les résultats du tableau 4-10b montrent que le matériau originel, CNDs, ainsi que celui graphitisé, CNDs-G, ont un très faible pouvoir de filtration du dioxyde d'azote (de l'ordre de 3 %), alors que la graphitisation produit une chute très importante du rendement de filtration à l'ozone (100 % pour les CNDs et 12,8 % pour les CNDs-G). La texture du matériau n'est pas le seul paramètre d'influence. D'après les analyses par spectroscopie Raman et par DRX, le chauffage à 2700°C entraîne la modification de la structure carbonée, notamment une diminution du rapport I_D/I_G qui implique un gain d'ordre structural. D'autre part, les résultats que nous présenterons dans la suite du document (spectroscopies NEXAFS sur les matériaux de type CNDs) montrent sans conteste que la graphitisation nettoie la surface de l'essentiel des groupements présents et chimiquement actifs, tels que les groupements oxygénés de surface (GOS). La chute du rendement de filtration de O_3 nous conduit à penser que l'ensemble des défauts de structure (liaisons pendantes et GOS) sont acteurs de la filtration de l'ozone.

Les tableaux 4-10a et b indiquent clairement que même un faible taux de fluoration ($\text{CF}_{0,04}$) a une influence majeure sur le pouvoir filtrant vis-à-vis de l'ozone : les nanofibres CNFs ainsi que les nanocônes/nanodisques CNDs voient respectivement leur rendement de filtration décroître de 90,7 % et 100 % à 5,4 % et 3,1 %. Corrélativement, suite à ce traitement induisant un faible taux de fluoration des nanocarbones, la surface spécifique de ces matériaux est amoindrie puisqu'elle passe de 19 à $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les CNFs et de 30 à $26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les CNDs. Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 1.4.2, cette diminution de la surface spécifique est liée au "lissage" de la surface du matériau par le fluor. Cet affaiblissement relatif de la surface spécifique ne permet toutefois pas d'expliquer à lui seul la chute drastique du rendement de filtration à l'ozone.

Un taux de fluoration supérieur des nanofibres ($\text{CF}_{0,16}$) conduit à une augmentation substantielle de la surface spécifique qui atteint $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mais on observe un rendement de filtration vis-à-vis de l'ozone qui est encore plus faible qu'auparavant (4,4 %).

L'augmentation de la surface spécifique a déjà été mentionnée et nous l'avons associée à un gonflement de la structure, c'est-à-dire à une augmentation de la surface externe [108].

Les nanomatériaux CNDs et CNFs bruts ne présentaient qu'un très faible rendement de filtration vis-à-vis de NO_2 , les tableaux 4-10a et b indiquent que leur fluoration n'a pas d'effet sur leur pouvoir de filtration du dioxyde d'azote qui demeure inférieur à 3%.

Il paraît évident que le pouvoir de filtration des nanocarbones vis-à-vis de l'ozone ne peut pas être uniquement associé à la valeur de leur surface spécifique. L'influence de la fluoration sur les quantités surfaciques d'espèces telles que les GOS (Groupements Oxygénés de Surface) ainsi que de liaisons pendantes pourrait être mise en cause. Nous avons précédemment indiqué que la graphitisation des CNDs produisait un nettoyage de la surface de l'essentiel des groupements présents et chimiquement actifs et corrélativement la baisse très importante du pouvoir de filtration du nanomatériau vis-à-vis de l'ozone. De manière identique, la fluoration est connue pour générer le remplacement des GOS en groupements fluorés ainsi que la saturation des sites actifs de surface. Il est donc parfaitement cohérent d'observer que le rendement de filtration de l'ozone est directement lié au taux de fluoration. Nous noterons aussi ici qu'un taux de fluoration même minime ($\text{CF}_{0,04}$) est très efficace sur la baisse du pouvoir de filtration à l'ozone.

Afin de mettre en exergue le rôle joué par la chimie de la surface, nous avons effectué un test de filtration sur un produit développant une grande surface spécifique, les carbones activés, que nous avons également fluorés. Les résultats sont donnés dans le tableau 4-10c. La fluoration à un taux $\text{CF}_{0,51}$ et $\text{CF}_{0,78}$ induit une baisse très importante de la surface spécifique. La surface spécifique des carbones activés Opti, fluorés au taux $\text{CF}_{0,78}$ (CAO-F203) a été mesurée égale à $316 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Elle reste très supérieure à celles des autres nanocarbones employés dans cette étude, tels que les nanofibres broyées pendant 1 heure (CNFs-g1) dont la surface spécifique est donnée pour $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Malgré cette surface spécifique nettement plus faible, les nanofibres broyées présentent un rendement de filtration à l'ozone (95 %) et au dioxyde d'azote (67 %) nettement supérieur à ce qui a été mesuré pour le carbone activé fluoré CAO-F203 dont les rendements respectifs sont 12,8 % et 0 %. Ces résultats mettent en évidence le rôle du fluor comme agent de "passivation chimique" des nanocarbones.

Les études précédentes nous ont permis de quantifier les potentialités de filtration des différents nanocarbones mais aussi de mettre en évidence les influences corrélées de leur surface spécifique et des espèces présentes en surface telles que les liaisons pendantes ainsi que les groupements oxygénés de surface. Un compromis doit être trouvé entre une surface spécifique peu élevée, pour éviter une forte interaction avec NO_2 , et la présence de défauts surfaciques. A ce stade, le mélange nanocônes/nanodisques s'avère le plus pertinent pour ces critères. Il est maintenant essentiel de chercher à identifier les mécanismes d'interaction des nanocarbones avec les gaz oxydants afin de parvenir à optimiser les paramètres structuraux des matériaux et ainsi améliorer les performances des filtres dans leur version finalisée.

2.3 Mécanismes d'interactions gaz/CNDs

La formalisation des mécanismes réactionnels s'appuie sur les résultats issus des mesures effectuées sous gaz couplées aux caractérisations physico-chimiques des matériaux pré- et post-exposition aux gaz. Compte tenu de ses rendements de filtration à l'ozone, proche de 100 %, et de sa faible interaction avec le dioxyde d'azote, l'étude s'est focalisée sur le mélange nanocônes/nanodisques.

2.3.1 Interaction ozone/CNDs

2.3.1 – a) Données expérimentales

Dans un premier temps, nous avons étendu les données expérimentales relatives à l'interaction entre l'ozone et le nanocarbone CNDs. Nous souhaitons étudier les évolutions dans le temps du pouvoir filtrant du mélange nanocônes/nanodisques. Pour cela, nous avons choisi de soumettre le matériau CNDs à une concentration élevée (de l'ordre de 1000 ppb) d'ozone sur une durée suffisamment importante atteindre la détérioration du rendement de filtration. Cela correspond à une configuration de vieillissement accéléré. Les tests à l'ozone sont effectués à partir de cycles d'exposition d'une période d'une heure constituée de 30 minutes pendant lesquelles l'ozone dilué dans l'air purifié traverse le matériau filtre sous un flux de 45 l/h suivi de 30 minutes durant lesquelles le matériau filtre n'est soumis à aucun flux gazeux (phase de confinement). La figure 4-29 ci-dessous illustre cette configuration expérimentale :

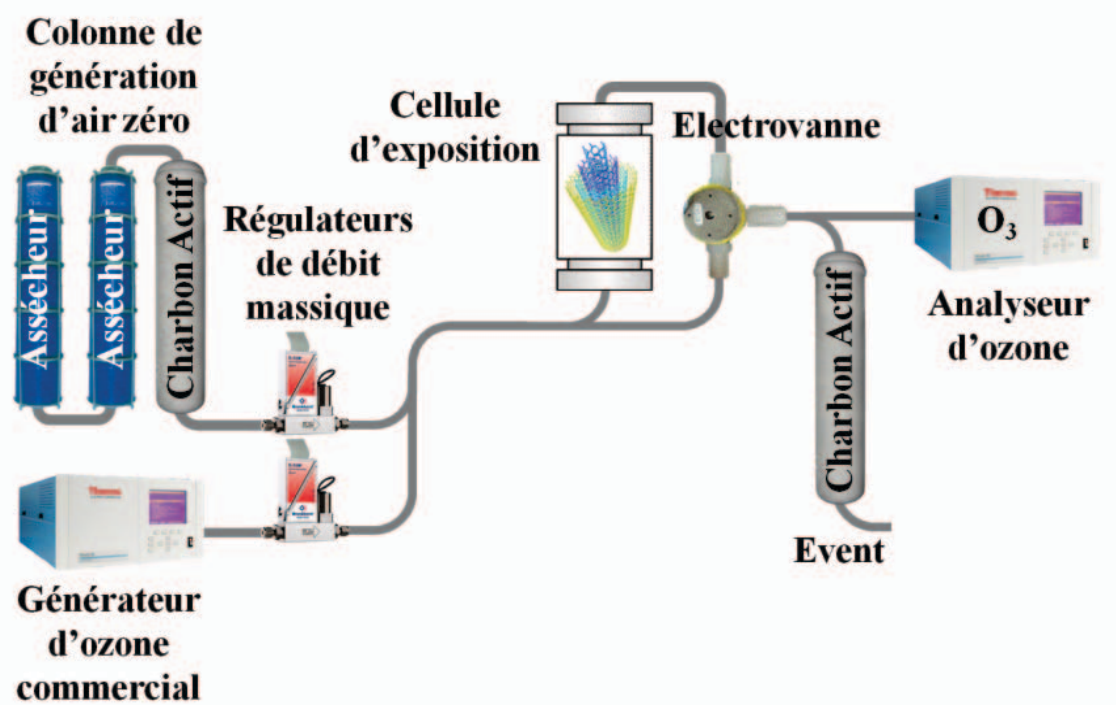


Figure 4-29: Synoptique du banc d'essai utilisé pour l'exposition à l'ozone (1 ppm dilué dans l'air) de la poudre de CNDs relatif à une soumission périodique associée à une période d'une heure : 30 minutes sous air purifié (45 l/h) + 30 minutes sous 1 ppm de O_3 /air purifié (45 l/h).

La figure 4-30 représente l'évolution de la concentration en ozone en aval du filtre en fonction du temps. Chaque point de cette courbe est associé à la valeur de la concentration présente en aval du filtre à l'issue des 30 minutes d'exposition sous ozone (1 point par période de test, c'est-à-dire 1 point par heure).

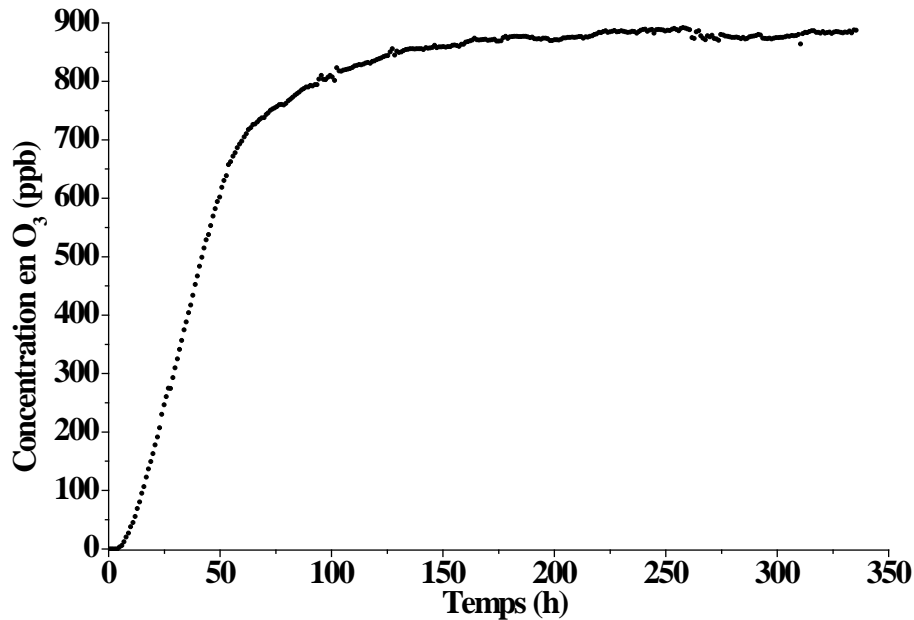


Figure 4-30: Evolution de la concentration d'ozone en aval du filtre constitué de CNDs en fonction du temps.

La figure 4-31a représente le rendement de filtration des CNDs en fonction d'un paramètre temporel "*cc*" intégrant la quantité cumulée d'ozone ayant traversé le filtre. Le paramètre "*cc*", appelé concentration cumulée, est défini par la relation :

$$cc = 1ppm \times \Delta t \quad (4.6)$$

Δt étant la durée totale d'exposition correspondante au nombre de paliers de soumission à O₃ multiplié par le temps de soumission relatif à chaque palier, c'est-à-dire 30 minutes.

Les figures 4-31a et b représentent un test d'une durée d'exposition totale de 320 heures.

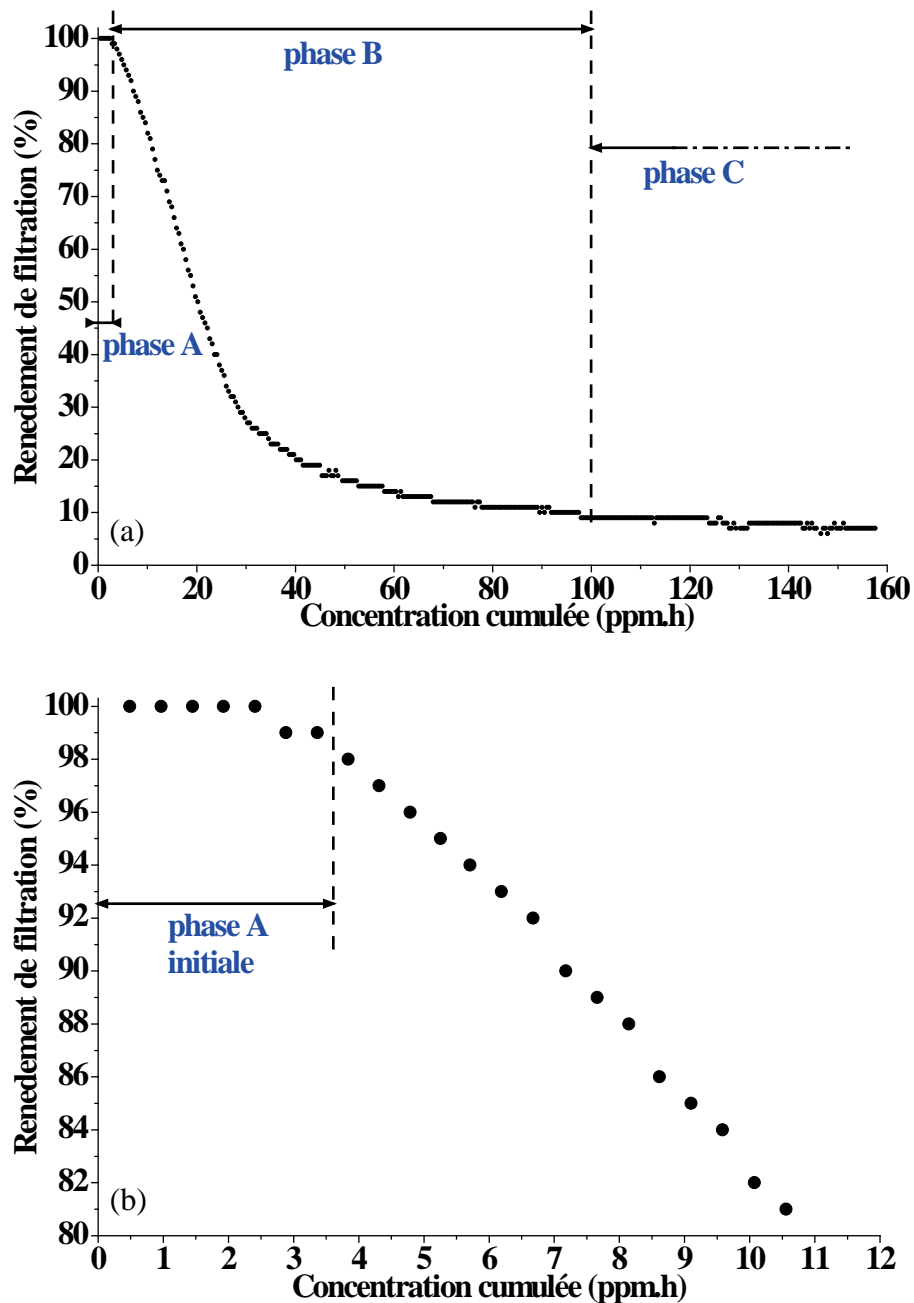


Figure 4-31: Evolution du rendement de filtration en fonction de l'augmentation de la concentration d'ozone dans le temps, exprimée en ppm.h : (a) exposition totale et (b) agrandissement.

Trois étapes sont visibles sur ce graphique :

- la phase initiale A qui correspond à une filtration totale d'ozone (η proche de 100 %). Elle se caractérise par la présence de paliers stables autour de 0 ppb d'ozone en aval du filtre sur les graphiques issus directement de l'exposition au gaz (figure 4-32) avec un échantillonnage temporel permettant de visualiser les deux paliers dans les conditions expérimentales précédemment décrites.

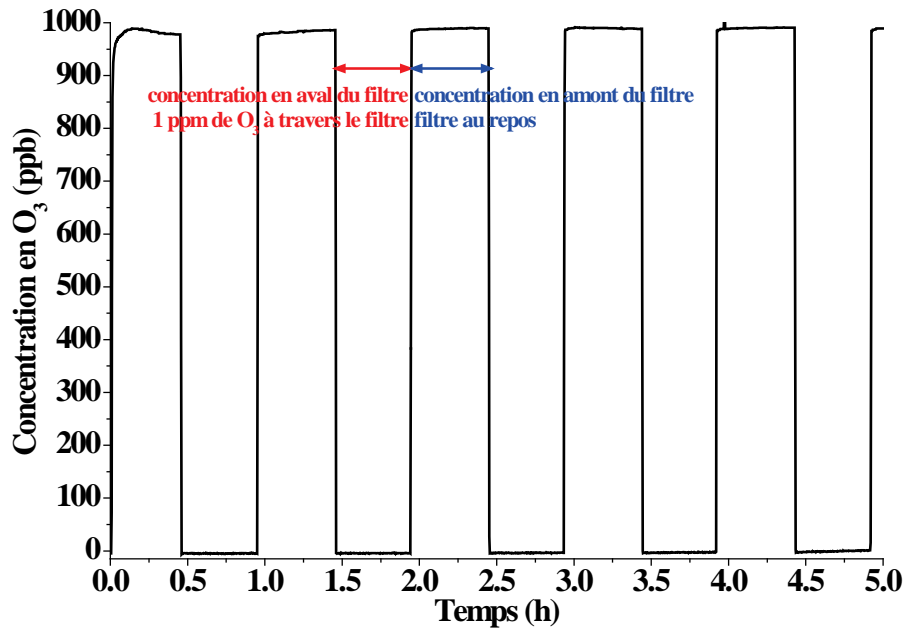


Figure 4-32: Premiers paliers d'exposition des CNDs à une concentration d'ozone proche de 1 ppm.

- la seconde phase, dite phase B, traduit une décroissance continue du rendement de filtration dans le temps qui illustre l'usure progressive du matériau. La figure 4-33 traduit les graphiques issus directement de l'exposition au gaz associé à un échantillonnage temporel permettant de visualiser les deux paliers de cinq cycles d'exposition.

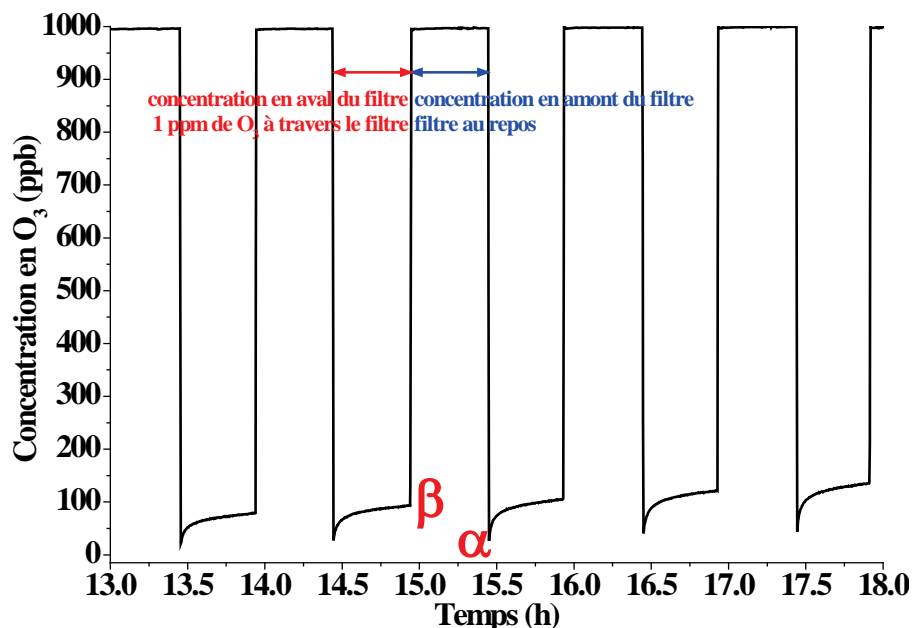


Figure 4-33: Paliers d'exposition relatifs à la phase B montrant la diminution des propriétés de filtration lors du test de durabilité réalisé à une concentration d'ozone proche de 1 ppm.

On observe que, pour chaque palier de 30 minutes, l'allure de la courbe traduisant la concentration en ozone en aval du filtre, au lieu de rester proche de zéro comme dans le cas de la phase initiale A, augmente avec le temps. Cela traduit le fait que le filtre est de moins en moins efficace dans son travail d'élimination de l'ozone au cours de l'exposition. De plus, la valeur de la concentration à la fin du palier (point β) est d'autant plus élevée que le nombre

d'exposition est important, traduisant un caractère irréversible de la réaction ozone/nanocarbone. D'autre part, on observe qu'en début de palier, la quantité d'ozone en aval du filtre (point α) prend une valeur moindre que celle de fin du palier précédent (point β), traduisant également une réaction ozone/nanocarbone partiellement réversible.

- la dernière phase, dite phase C, montre le filtre dont l'efficacité tend à devenir très faible (figure 4-34). Les paliers sont relativement semblables et on peut caractériser cette phase comme celle relative au nanocarbone en fin de vie dans son caractère d'élimination de l'ozone. La quantité d'ozone en aval du filtre en fin de palier est très proche de celle qui se trouve en amont. Le caractère réversible de la réaction ozone/nanocarbone illustrée par la différence entre les concentrations ($\beta - \alpha$) est très faible et tend à demeurer sensiblement constante d'un palier à l'autre.

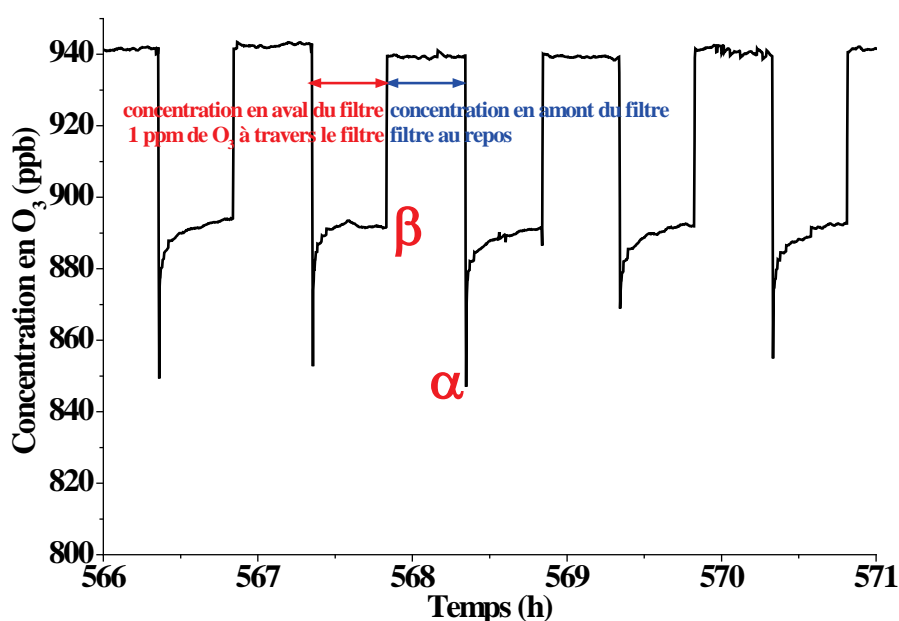


Figure 4-34: Paliers d'exposition relatifs à la phase C.

2.3.1 – b) éléments de bibliographie relatifs à l'interaction avec l'ozone

Les traitements par ozonation sont utilisés pour fonctionnaliser, modifier ou purifier différents matériaux carbonés :

- la réaction avec O_3 pur à 95% combinée avec un traitement thermique à 800°C sous vide permet d'ouvrir les extrémités ou les parois de nanotubes monoparois pour une meilleure accessibilité de l'intérieur de la structure carbonée [111]. La réaction produit des groupements fonctionnels C=O et C-O-C qui sont ensuite détruits par une étape de post-traitement sous vide. De plus, de par la grande réactivité de l'ozone, la réaction se produit préférentiellement sur les surfaces externes des fagots, résultant en une faible variation de la surface spécifique. Avec un objectif similaire, Mawhinney et al. [112] ont montré que l'intégrité des tubes monoparois est maintenue lors de l'ozonation à 298 K et que la réaction se propage à partir des extrémités de tubes plutôt que des flancs. Deux types de groupements fonctionnels sont formés, des esters ($R-COOR'$) et des quinones, ainsi que des espèces gazeuses comme CO_2 et CO . Le taux de

formation de ces espèces diminue pour des expositions importantes à l'ozone, car le nombre de sites actifs sur les tubes diminue. Ceci est principalement dû à la consommation des extrémités de tubes. Enfin, les groupements fonctionnels oxygénés peuvent être libérés sous forme de CO_2 par chauffage sous vide à 873 K, laissant les tubes intacts.

- pour contrôler la mouillabilité de nanotubes multiparois alignés [113], un traitement combinant O_3 et une irradiation ultraviolet permet de créer des groupements oxygénés de surface (GOS), de type hydroxyle ($-\text{OH}$), carbonyle ($-\text{C}(=\text{O})$) et carboxylique ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$). Les tubes alignés présentent un caractère super-hydrophobe lorsque ces GOS sont présents en très faibles quantités et s'avèrent extrêmement hydrophiles à forts taux de GOS.
- de façon identique, c'est-à-dire en combinant O_3 et UV, la solubilité de nanotubes multiparois dans des solvants organiques polaires a été augmentée jusqu'à 320% par comparaison avec les tubes initiaux [114]. L'oxydation de surface crée des groupements fonctionnels quinine, ester et hydroxyle qui favorisent la dispersion des tubes dans ces solvants.
- l'oxydation par l'ozone peut constituer la première étape de la fonctionnalisation de nanotubes en créant des GOS. L'exposition de nanotubes monoparois à l'ozone sous UV et à température ambiante conduit à une augmentation irréversible de leur résistance électrique [115]. L'oxydation par l'ozone concerne les parois des tubes plutôt que leurs extrémités. Ce processus induit des défauts le long des tubes et la perte partielle de la délocalisation π en relation avec la baisse de la conductivité.
- des groupements hydrophiles peuvent être répartis uniformément à la surface du graphène par ozonation [116]. Selon des calculs ab-initio, en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT), les molécules d'ozone s'adsorbent à la surface du graphène et peuvent réagir chimiquement pour former un groupement époxyde et une molécule de dioxygène. L'énergie d'activation entre le passage de physisorption à chimisorption est égale à 0,72 V. Des calculs similaires sur des nanotubes monoparois (8,8) démontrent deux voies compétitives pour la dissociation de O_3 sur la paroi du tube [116] (figure 4-35) : i) la formation d'un intermédiaire de Criegee suivie de sa transformation en groupements lactone, quinone et carbonyle, ii) la rupture directe de l'ozonide en formant O_2 et un groupement éther ou époxyde sur le tube. L'apport d'ozone supplémentaire à ces nouveaux sites pourrait conduire à la formation de groupements ester et carbonyle.

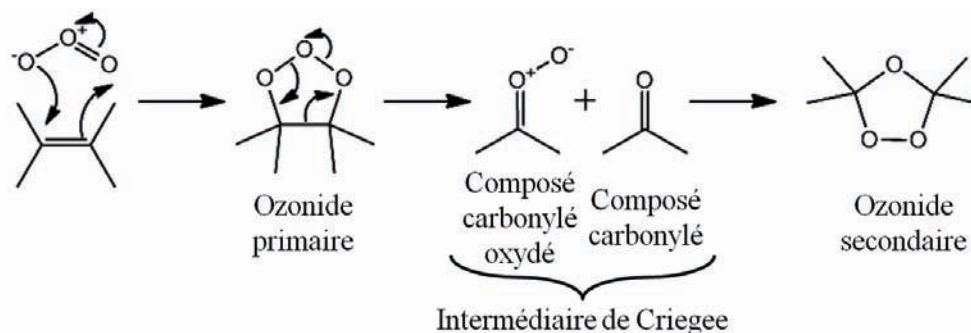


Figure 4-35: Mécanisme de Criegee lors de l'ozonation de nanotubes monoparois.

- la réaction de l'ozone avec des nanofibres de carbone permet de modifier leur chimie de surface pour améliorer leur performance en tant que charge de ciment [117]. L'ozone permet ici de modifier les GOS. En effet, sur la base des données XPS, les auteurs rapportent une conversion des groupements C–O en C=O.

La remédiation de l'air est un enjeu important. L'ozone peut être filtré par des carbones activés [118]. La formation de groupements oxygénés de surface de type acide, formés par chimisorption des molécules d'ozone sur le carbone activé, est reportée comme la cause de la désactivation du matériau. La régénération est néanmoins possible par un traitement thermique à 850°C. Les paramètres retenus pour une conversion efficace de l'ozone sont : une haute surface spécifique et des groupements oxygénés de surface basiques. Ceux-ci sont les sites actifs d'adsorption alors que les groupements acide l'empêchent [119,120]. Ajoutons également que les GOS basiques sont présentés comme catalyseurs de création de groupements carbonyles à la surface d'un matériau carboné à partir d'ozone [103,121,122].

La littérature montre que les mécanismes d'adsorption des molécules d'ozone convergent vers une chimisorption à cause de leur forte réactivité. La chimie de surface joue un rôle considérable, en particulier la présence de groupements fonctionnels basiques. Leurs accessibilités, et par conséquent la porosité du matériau, ainsi que l'étendue de la surface exposée au gaz seront à prendre en considération. Selon l'objectif visé, conversion ou fonctionnalisation, la concentration en ozone était variable dans ces différentes études allant de 6.10^3 [117] à 95.10^4 ppm [111]. Même s'il donne une tendance en faveur de la chimisorption d'ozone, ces mécanismes ne sont pas directement transposables à nos travaux du fait de la gamme de concentrations retenue (10 - 200 ppb). Nos conditions impliquent une réactivité avec les sites les plus actifs.

2.3.1 – c) Interprétations de nos résultats expérimentaux

A partir de nos observations et de la littérature, nous pouvons interpréter les comportements lors de l'exposition à l'ozone en isolant deux étapes dans la réaction de filtration :

- la première étape correspond à une filtration totale des molécules de O_3 . Les sites réactionnels concernés sont donc ceux offrant la plus grande réactivité. Il est

raisonnable de penser que ces sites sont les défauts de structure et les liaisons pendantes.

- la seconde étape n'est visible que sur une longue durée et débute au moment où le rendement de filtration décroît. Les liaisons pendantes ayant en grande partie réagi lors de la première étape, il faut envisager un autre type de site réactionnel.

Comme nous l'avons mentionnée précédemment, la première phase peut être attribuée à la réaction mettant en jeu les sites les plus réactifs : les liaisons pendantes et les défauts de structure carbonée. Lors de la filtration, l'ozone est susceptible de céder un atome d'oxygène à la matrice carbonée pour former un groupement carbonyle, carboxylique ou hydroxyle. Cette réaction entre les défauts structuraux et les molécules gazeuses entraîne la disparition des liaisons pendantes, qui sont converties en groupement oxygénés. Pour confirmer cette hypothèse, il est intéressant de suivre les modifications structurales induites dans les CNDs. Pour cela, nous avons eu recours à des analyses par spectroscopie Raman.

La figure 4-36 reprend les spectres obtenus pour les échantillons de CNDs avant et après soumissions à deux expositions à l'ozone :

- un test relatif à une exposition sur un temps court, à savoir 2,2 ppm.h (CNDs O₃ 2,2 ppm.h). Ce test est associé à la phase A sur le graphe de la figure 4-31.
- un test relatif à une exposition sur un temps long, soit 160 ppm.h (CNDs O₃ 160 ppm.h). Ce test est associé à la fin de la phase C sur le graphe de la figure 4-31.

L'analyse et la déconvolution de ces spectres permettent d'obtenir les informations structurales contenues dans le tableau 4-11.

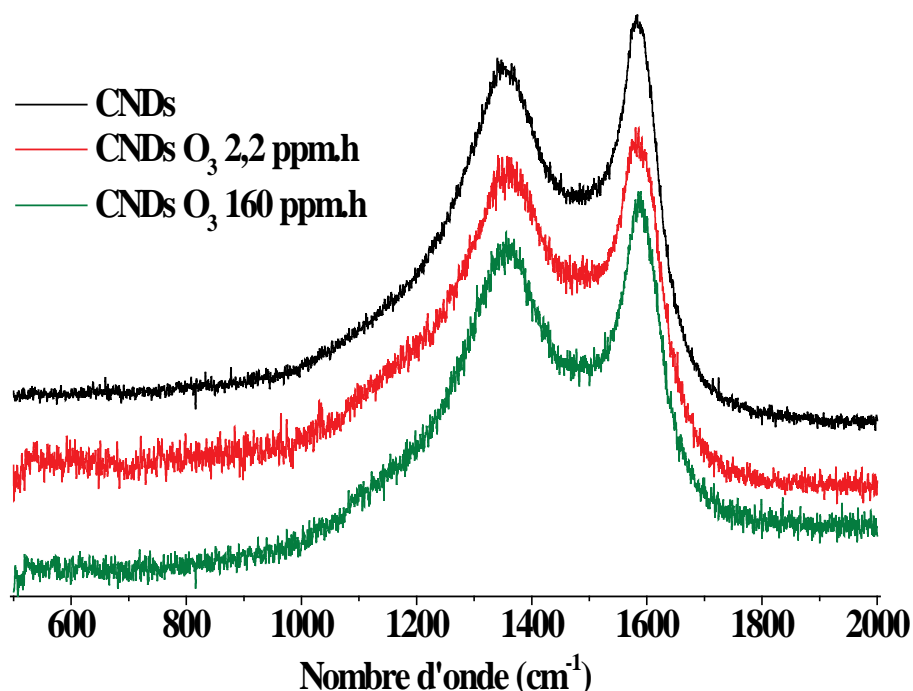


Figure 4-36: Spectres Raman des CNDs bruts et des échantillons soumis à l'ozone.

Type de nanomatériaux	I_D/I_G	Position des		La (nm)
		Pic D (cm ⁻¹)	Pic G (cm ⁻¹)	
CNDs	0,85	1347,3	1586,3	5,2
CNDs O ₃ 2,2 ppm.h	0,96	1353,6	1586,3	4,5
CNDs O ₃ 160 ppm.h	1,02	1358,2	1588,6	4,3

Tableau 4-11: Tableau récapitulatif des données extraites des spectres Raman.

On note effectivement sur les spectres Raman (figure 4-36) une modification de la structure carbonée. La faible variation dans la longueur d'onde des bandes de vibrations D et G peut être expliquée par de faibles variations dans l'intensité du faisceau laser. Des études montrent en effet que la puissance et la longueur d'onde du faisceau incident influent sur la position des pics D et G [123]. Le rapport d'intensité relative I_D/I_G augmente progressivement au fur et à mesure des expositions aux gaz. La bande D, indicateur du taux de désordre, change progressivement de 0,85 à 0,96 et 1,02 après exposition aux deux quantités de O₃. Une diminution de la longueur de cohérence dans le plan de graphène, L_a , est également notée. Elle passe de 5,2 nm à 4,5 nm et 4,3 nm respectivement. Cette variation va dans le sens d'une diminution de l'ordre à courte distance qui se traduit par une désorganisation de la surface du matériau. Celle-ci peut être induite soit par l'incorporation d'un hétéro-élément oxygène dans la structure carbonée, soit par la création de défauts matriciels.

Afin de déterminer la nature des défauts matriciels et leur évolution vis-à-vis des expositions aux gaz oxydants, des analyses par RPE ont été réalisées. En effet, cette technique sonde ce type de défauts avec une extrême sensibilité. La figure 4-37 reprend les spectres RPE obtenus pour les échantillons de CNDs non traités et après soumission à O₃. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (mêmes paramètres d'enregistrement) pour permettre une comparaison pertinente.

Les résultats présentés dans la figure 4-37 sont rapportés à la masse. On note une diminution de l'intensité des spectres RPE dès que le matériau est exposé à l'ozone sans changement notable de la largeur des signaux. Cette diminution implique une décroissance du nombre de spins électroniques, identifiés dans notre matériau comme des liaisons pendantes. Le spectre RPE relatif à la plus importante quantité cumulée de gaz (160 ppm.h) est peu différent de celui associé à 2,2 ppm.h. La perte de spins électroniques est très importante même pour l'exposition à la plus faible des deux quantités d'ozone utilisées. Ceci est significatif de la chute brutale de la concentration en liaisons pendantes à la surface du nanocarbone dès la présence d'ozone dans l'atmosphère. Ces sites actifs sont donc associés à une cinétique réactionnelle élevée dans le cas de l'interaction avec O₃.

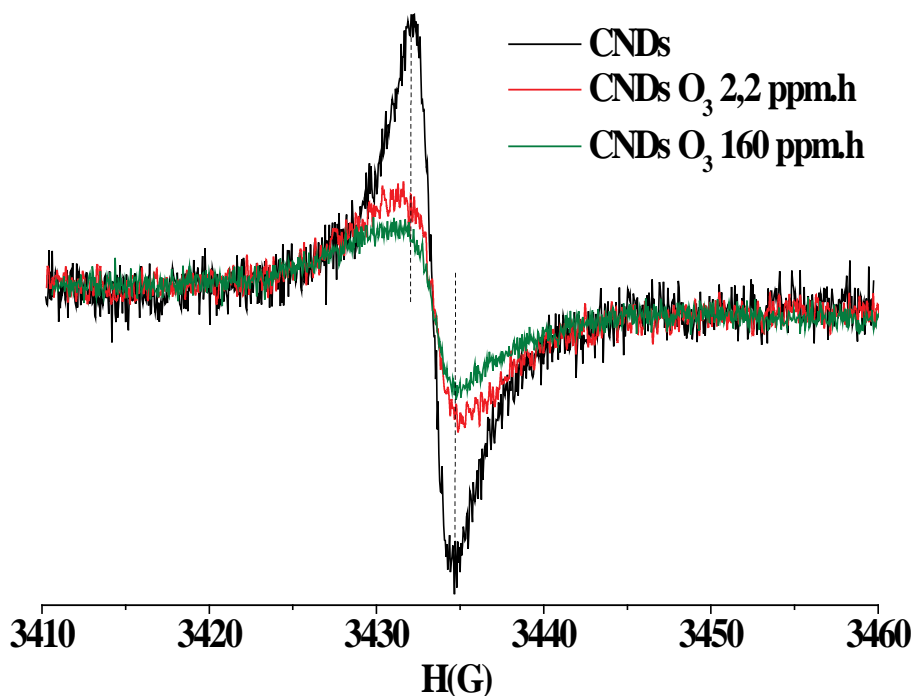


Figure 4-37: Spectres RPE des échantillons de CNDs après exposition à l'ozone suivant différents temps. Les intensités des spectres RPE sont divisées par la masse de produit étudié. Le gain et la fréquence micro-onde sont respectivement égaux à 2,00. 105 et 9.649122 GHz.

On peut donc supposer que lors de la phase A (figure 4-31) l'élimination totale de l'ozone dans le flux gazeux est associée à plusieurs mécanismes :

- l'interaction entre l'ozone et les liaisons pendantes constitue un processus rapide mais ne concernant qu'une quantité limitée en sites réactionnels,
- un processus mettant en jeu l'incorporation d'éléments oxygène dans la structure carbonée induisant une désorganisation de la surface du nanocarbone.

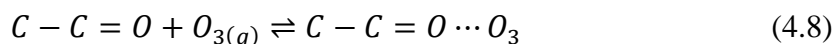
Ainsi, l'interaction entre la molécule d'ozone et les CNDs pourrait s'interpréter à travers deux étapes de réaction. La première, de cinétique rapide, implique une réaction entre les liaisons pendantes et l'ozone :



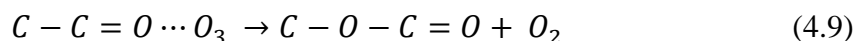
où C* représente les liaisons pendantes de la matrice carbonée.

La seconde réaction, associée à une cinétique moins rapide, implique les groupements oxygénés de surface. En effet, le nombre de liaisons pendantes est insuffisant pour permettre une filtration totale. Au delà des défauts de structures, en accord avec les éléments bibliographiques précédemment avancés et en cohérence avec les observations associées à la déstructuration progressive de la surface du nanocarbone sous l'influence de l'ozone, nous pouvons penser que les groupements oxygénés de surface (GOS) constituent ces seconds sites actifs. Le mécanisme mis en jeu est associé à une cinétique moins rapide que celle concernant les liaisons pendantes et précédemment évoquée. Un mécanisme réactionnel à deux étapes peut être proposé:

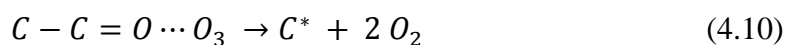
- dans un premier temps et simultanément à l'attaque des liaisons pendantes, les molécules d'ozones sont impliquées dans un complexe avec les GOS présents sur la matrice carbonée, la complexation étant réversible :



- ensuite ce complexe évolue soit par réaction avec un défaut de la matrice carbonée s'il est situé à proximité d'un tel défaut. Ceci entraîne l'incorporation d'un atome d'oxygène dans la matrice carbonée :



- soit le groupement carbonyle cède son atome d'oxygène pour former deux molécules de dioxygène :



2.3.2 Interaction dioxyde d'azote/CNDs

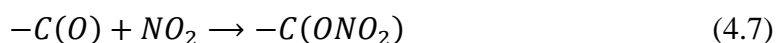
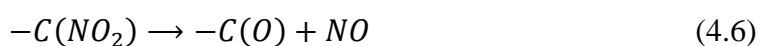
Les résultats expérimentaux dans le cadre des tests des CNDs en tant que matériau filtrant ont montré que les rendements de filtration restent faibles dans la gamme de concentrations en NO₂ étudiée. Les résultats illustrés sur la figure 4-26 mettent également en évidence l'existence d'un régime transitoire et d'un régime stationnaire. Le comportement transitoire s'observe durant les premières expositions et reste corrélé à la production de NO. Ce phénomène, lié à la production de gaz NO en aval du filtre, n'est observé qu'aux premiers cycles de sensibilisation et ne se reproduit plus dans la suite de l'utilisation du nanocarbone comme matériau filtrant. Après seulement 5 cycles, on observe le régime stationnaire pour lequel les rendements restent inférieurs à 5 %. On peut supposer en tout premier lieu qu'une partie des molécules de NO₂ interagit par chimisorption avec des sites associés à des défauts de surface, telles que des liaisons pendantes de la matrice carbonée ou des groupements oxygénés de surface, et conduit à la production de NO. Cette réaction rapide étant irréversible, elle n'a donc lieu qu'en début d'exposition. A l'issue de cette phase, comme l'illustre la figure 4-26, une parfaite reproductibilité est observée sur les résultats de filtration attestant que la réactivité chimique des molécules de NO₂ avec les CNDs reste faible en régime permanent. Cette interaction résiduelle, pour laquelle aucune production de NO ne peut être observée s'explique par un phénomène de physisorption dans la matrice carbonée [110].

2.3.2 – a) Eléments bibliographiques

La réponse électrique sous exposition à NO₂ de nanotubes de carbone déposés en couche mince a été étudiée pour la détection de ce gaz [110,124]. Dans ce but, un tapis de nanotubes a été formé par dépôt en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence sur une électrode de platine interdigitée avec un support Si₃N₄/Si, l'ensemble constituant ainsi le capteur. Lors d'exposition à des concentrations en NO₂ comprises entre 10 et 100 ppb, la résistance des tubes diminue, y compris à température ambiante. Ces capteurs présentent une réponse rapide, reproductible et stable, ainsi qu'une régénération à 165°C. Ces observations sont en accord avec les données obtenues sur des tubes monoparois semi-conducteurs

individuels montrant une évolution comparable de la résistance [125-127]. L'interaction des tubes avec un gaz oxydant comme NO_2 provoque une modification des densités d'états par l'introduction d'impuretés dans la bande de valence. Autrement dit, l'exposition se comporte comme un dopage p temporaire des tubes et donc les résistances intra et intertubes sont abaissées [110,124]. La réversibilité à basse température a été attribuée à une interaction faible de type physisorption [110]. Par contre, si la température est augmentée jusqu'à 250°C , l'oxydation des tubes génère une dérive de la ligne de base lors des mesures de conduction électrique et une consommation du film [124]. Avec le même objectif de mesures de concentrations en NO_2 , des nanotubes multiparois enchevêtrés ont été testés. Leur résistance sous exposition diminue également avec une grande sensibilité, même à température ambiante [128]. En raison des pores formés entre les tubes, l'adsorption de NO_2 est plus efficace dans les tubes enchevêtrés que dans ceux isolés. Enfin, un traitement acide provoquant l'augmentation de la surface spécifique et l'altération de la surface par création de groupements hydroxyles ($-\text{OH}$), carboxyles ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$), quinones, peroxydes ($-\text{O}-\text{O}-$) et aldéhydes ($-\text{CHO}$) augmente les interactions dipolaires avec NO_2 et la réponse capteur s'accroît de 100%. Là encore, l'adsorption est réversible jusqu'à des températures de 180°C .

L'effet des groupements oxygénés de surface sur l'adsorption de NO_2 a été confirmé sur des noirs de carbone mais à des concentrations d'exposition beaucoup plus élevées, à savoir 400-600 ppm [129]. Des échantillons commerciaux de diamètre moyen égal à 20 nm et de surface spécifique de $106 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ont été employés. En plus de l'adsorption, la réduction de NO_2 en NO à la surface du carbone a été observée. Celle-ci provoque la formation de complexes $-\text{C}(\text{O})$ et $-\text{C}(\text{ONO}_2)$ à la surface du carbone dans un mécanisme complexe impliquant une séquence de trois réactions :



En outre, la chimisorption de molécules de dioxygène sur la surface carbonée augmente l'adsorption de NO_2 . Les molécules s'adsorbent alors principalement sur des complexes oxygénés pré-existants.

Sur la surface de fagots de nanotubes monoparois, NO_2 s'adsorbe à température ambiante selon une configuration asymétrique par au moins un atome d'oxygène [130]. La spectroscopie infrarouge corrobore ce fait par la présence de 3 pics liés à NO_2 adsorbé. Ces pics ne correspondent pas à des modes de vibration de NO ou de N_2O_3 . Par analogie avec l'adsorption sur des surfaces métalliques, NO_2 peut s'adsorber par dissociation en NO et un atome d'oxygène ; NO formé peut alors interagir avec NO_2 pour former N_2O_3 . Les auteurs de cette étude concluent que NO_2 s'adsorbe principalement sous la forme moléculaire NO_2 et non en dimère ou selon un mécanisme de dissociation. Ils suggèrent que l'adsorption, plus forte dans un canal interstitiel que sur la paroi externe d'un nanotube, respecte le schéma suivant (figure 4-38):

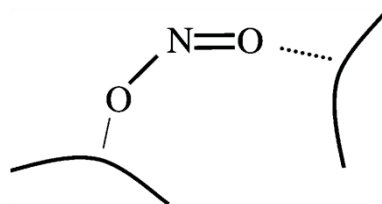


Figure 4-38: Piégeage de dioxyde d'azote dans un site interstitiel entre deux nanotubes monoparois d'un fagot.

L'objectif a aussi consisté à capturer le dioxyde d'azote. Dans ce cadre, Shirahama et al. [131] ont proposé un mécanisme d'adsorption de NO_2 sur des fibres de carbone activé dans une gamme de concentrations allant de 250 à 1000 ppm et pour des températures comprises entre 30 et 70 °C. Ces fibres développaient une surface spécifique de 1568 et 1930 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ avec ou sans traitement de calcination à 1100 °C. Deux sites d'adsorption sont proposés :

- le premier, lié à la présence d'oxygène sur la surface, adsorbe fortement les molécules de NO_2 en transférant un atome d'oxygène à une autre molécule pour former NO_3 adsorbé. Ce complexe peut évoluer soit par oxydation, formant deux NO_3 adsorbés, soit par dismutation en libérant une molécule de NO et en laissant NO_3 adsorbé à la surface (figure 4-39).

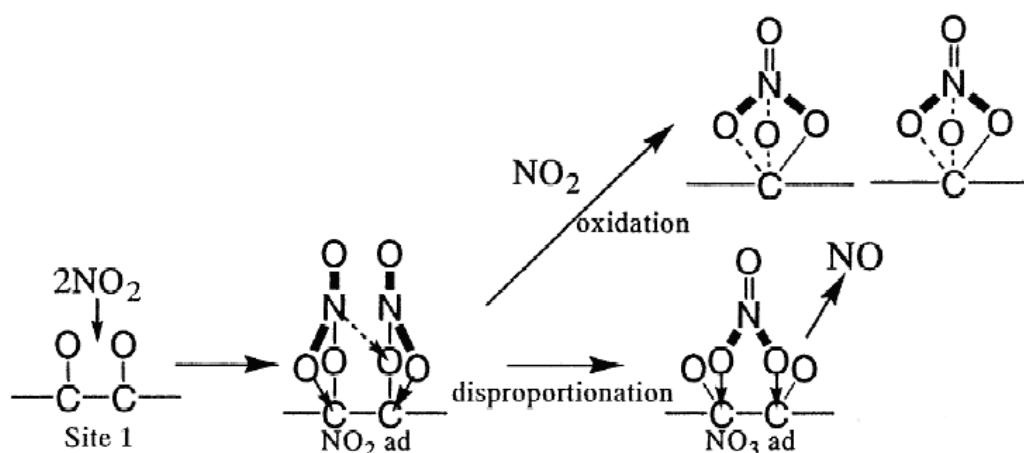


Figure 4-39: Adsorption de NO_2 sur un site oxygéné à la surface d'une fibre de carbone activé.

- le second site d'adsorption engage une interaction faible entre NO_2 et la surface. Les cinétiques d'adsorption sur les deux sites diffèrent et leurs saturations conduisent à terme des interactions avec NO_2 .

Les mécanismes d'interaction proposés du dioxyde d'azote avec la surface carbonée sont complexes et dépendent de la concentration en gaz. En relation avec les applications visées, la plupart des études ont été réalisées à forte concentration en NO_2 , jusqu'à 1000 ppm. Les phénomènes rapportés ne sont donc pas directement transposables à notre cas mais guideront la discussion.

2.3.2 – b) Interprétations

Afin de mettre en évidence les modifications structurales induites dans les CNDs par le dioxyde d'azote nous avons eu recours à la spectroscopie Raman. La figure 4-40 donne les spectres obtenus pour les échantillons de CNDs avant et après exposition à un premier cycle à NO₂, identique à celui illustré sur la figure 4-26 et relatif à une faible quantité de dioxyde d'azote : 1,5 ppm.h (CNDs NO₂ 1,5 ppm.h). Malgré cette faible valeur, l'échantillon CNDs NO₂ 1,5 ppm.h se situe au-delà de la phase de pré-conditionnement décrite dans le point 2.1.1. Le résultat est rapproché du spectre CNDs O₃ 2,2 ppm.h, relatif à une exposition à l'ozone sur un temps court (phase A sur le graphe de la figure 4-31).

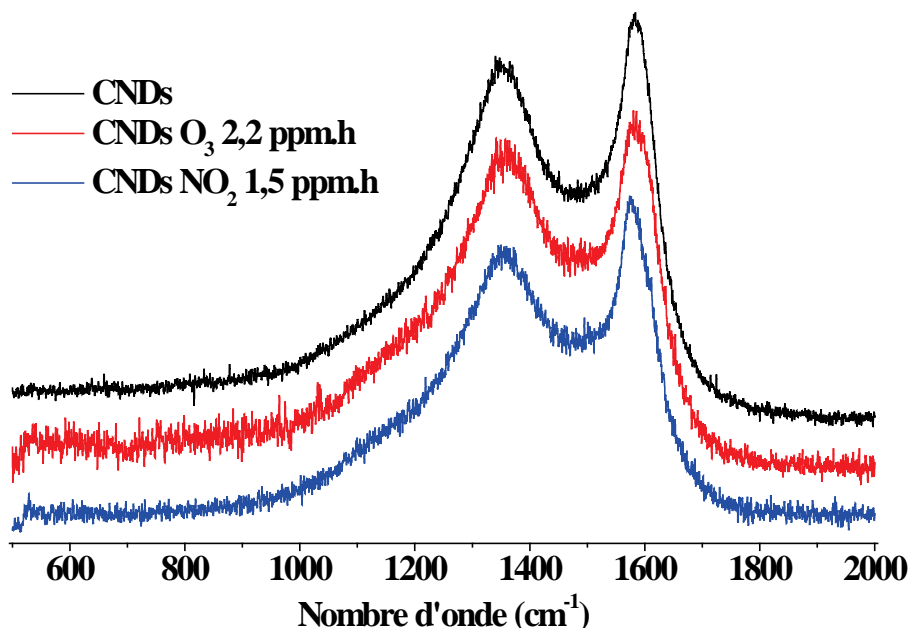


Figure 4-40: Spectres Raman des CNDs bruts et des échantillons soumis à l'ozone et au dioxyde d'azote.

L'analyse et la déconvolution de ces spectres permettent d'obtenir les informations structurales contenues dans le tableau 4-12.

Type de nanomatériaux	I_D/I_G	Position des		La (nm)
		Pic D (cm ⁻¹)	Pic G (cm ⁻¹)	
CNDs	0,85	1347,3	1586,3	5,2
CNDs O ₃ 2,2 ppm.h	0,96	1353,6	1586,3	4,5
CNDs NO ₂ 1,5 ppm.h	0,98	1353,1	1579,8	4,4

Tableau 4-11: Tableau récapitulatif des données extraites des spectres Raman.

On note effectivement sur les spectres Raman une modification de la structure carbonée dû au dioxyde d'azote, tout comme nous l'avons relevé pour l'ozone. Le rapport d'intensité relative I_D/I_G augmente après exposition aux gaz. La bande D, indicateur du taux de désordre, change progressivement de 0,85 à 0,96 et 0,98 après expositions à O₃ et à NO₂ respectivement. Cette variation va dans le sens d'une diminution de l'ordre à courte distance qui se traduit par une désorganisation de la surface du matériau. Celle-ci peut être induite soit par l'incorporation d'un hétéro-élément (O, N) dans la structure carbonée, soit par la création

de défauts matriciels. Il est important de noter des similitudes entre les expositions à O_3 et NO_2 , puisque dans les deux cas, l'augmentation du rapport I_D/I_G et la diminution de L_a sont du même ordre de grandeur.

Afin de déterminer la nature des défauts matriciels et leur évolution vis-à-vis des expositions aux gaz oxydants, des analyses par RPE ont été réalisées. La figure 4-41 reporte les spectres RPE obtenus pour les échantillons de CNDs non traités et après soumission à O_3 et à NO_2 dans les mêmes conditions expérimentales que pour les tests Raman.

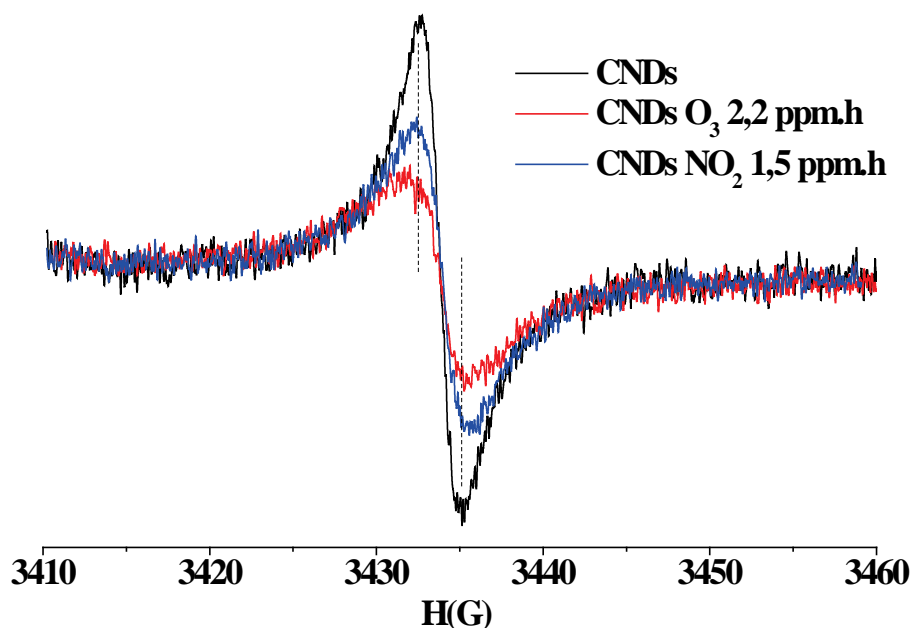
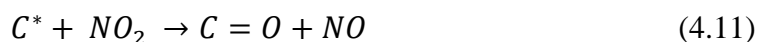


Figure 4-41: Spectres RPE des échantillons de CNDs avec différentes expositions aux gaz oxydants (les intensités sont divisées par la masse de produit étudié). Le gain et la fréquence micro-onde sont respectivement égaux à $2,00 \cdot 10^5$ et 9,649122 GHz

Les résultats présentés dans la figure 4-41 sont rapportés à la masse. On note une diminution de l'intensité des spectres RPE après exposition aux gaz, O_3 et NO_2 , sans changement notable de la largeur des signaux. Cette diminution implique une décroissance du nombre de spins électroniques, identifiés dans notre matériau comme des liaisons pendantes. La perte de spins électroniques est plus marquée pour l'exposition à O_3 , ce qui peut s'expliquer par la réactivité chimique plus importante de ces molécules.

Nous avons retenue précédemment l'hypothèse que la première étape de réaction associée à la phase transitoire des tests avec le NO_2 implique majoritairement les liaisons pendantes. Cette étape serait donc commune aux deux interactions entre les CNDs et les deux gaz oxydants NO_2 et O_3 . Elle pourrait se traduire par la réaction suivante :



où C^* représente les liaisons pendantes de la matrice carbonée.

Cette réaction, rapide et irréversible, correspond à l'étape de pré-conditionnement du matériau engendrant la passivation de sa surface. Nous devons ajouter qu'au-delà de cette

étape, la faible filtration observée peut être attribuée à des phénomènes de rétention des molécules de NO_2 dans la matrice carbonée par physisorption.

2.3.3 Confrontation avec les résultats de spectroscopie NEXAFS. Ecritures des mécanismes réactionnels

Les spectroscopies Raman et RPE nous ont permis d'appréhender les interactions entre les molécules oxydantes et le matériau du point de vue de la structure carbonée : selon la consommation de liaisons pendantes et la création de désordre. Pour confirmer les mécanismes réactionnels proposés, il est nécessaire de caractériser ces modifications du point de vue de la chimie de surface. Pour cela, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil ("near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy", NEXAFS). Le NEXAFS est un puissant outil de caractérisation chimique des atomes présents sur des surfaces. Comme la spectrométrie XPS, cette technique apporte des informations sur certains éléments cibles. Elle permet également, à l'ordre local, d'obtenir des informations sur les différentes liaisons se situant dans l'environnement de cet élément. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'élément C. Les spectres au seuil C 1s ont été mesurés en utilisant une radiation synchrotron monochromatique BESSY II (Berlin) [132]. Les échantillons ont été préparés à l'air. Les poudres ont été déposées sur un support uniforme d'indium métallique de taille $5 \times 5 \text{ mm}^2$ en prenant soin d'obtenir un dépôt homogène. La figure 4-42 représente les spectres obtenus.

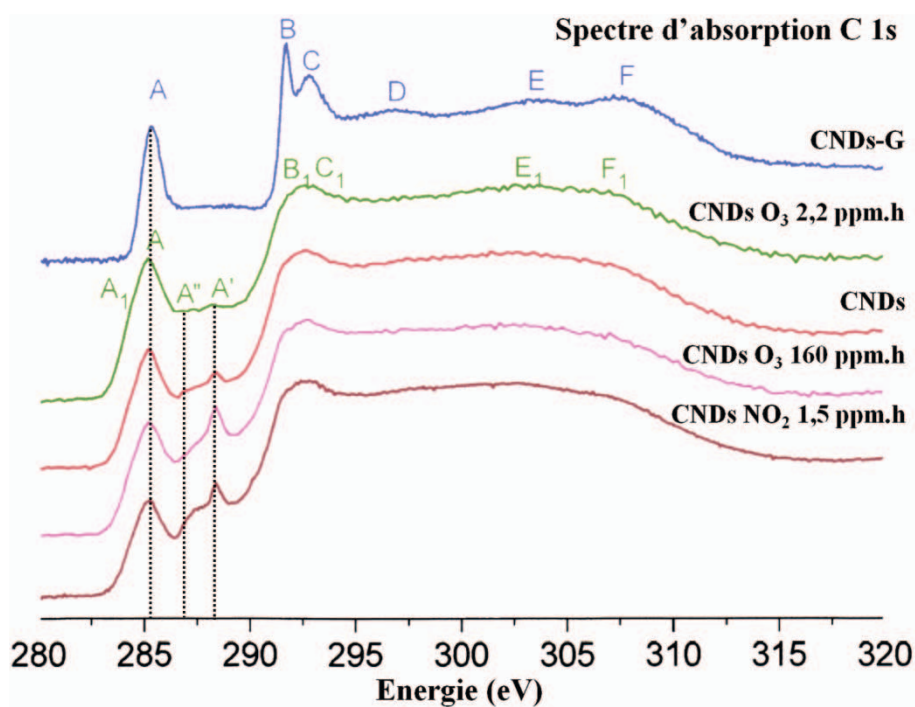


Figure 4-42: Spectres NEXAFS des composés CNDs-G, CNDs bruts et après expositions aux gaz oxydant.

Comme nous l'avons précisé, le NEXAFS permet de cibler un élément en particulier. Ainsi, la gamme d'énergie qui s'étend de 285 à 290 eV contient les informations concernant les liaisons entre les éléments C et O. On doit notamment citer les bandes situées à 286,5 eV (A'') et 288,4 eV (A') qui correspondent aux liaisons C-O et C=O respectivement [133]. Les

deux contributions principales, situées à 285 et 292 eV, notées A et B, correspondent à la liaison C=C [134]. Elles sont présentes pour les CNDs sans traitements post-synthèse et graphitisés à 2700°C. Pour ce dernier, l'ordre cristallin supérieur permet d'obtenir une meilleure résolution du spectre NEXAFS. On remarque aussi une contribution C centrée sur 292,5 eV. Celle-ci est caractéristique elle aussi de la liaison C=C. Les deux contributions B et C se confondent sur le spectre du produit initial. De plus, le spectre des CNDs montre un pic supplémentaire, de faible intensité, situé à 288,4 eV (A') et un léger épaulement à 286,5 eV (A''). La présence de liaisons C=O et C-O est clairement mise en évidence. On peut également ajouter que le recuit à 2700°C permet d'éliminer des groupements.

La spectroscopie NEXAFS permet de confirmer les hypothèses proposées. Dans le cas de la filtration de NO₂, les analyses structurales ont démontré que l'interaction entre les molécules de NO₂ et un échantillon de CNDs pouvait s'expliquer par la réaction entre les liaisons pendantes présentes à la surface du matériau et la molécule selon le mécanisme suivant :



Dans un premier temps, nous avons montré la formation de NO en sortie de la chambre d'exposition durant la phase de pré-conditionnement, ce qui confirme la production de NO lors de ce mécanisme réactionnel. De plus, le spectre NEXAFS confirme la formation de liaisons C=O puisque l'on observe une augmentation du pic situé à 288,4 eV (pic A') qui correspond à la liaison C=O.

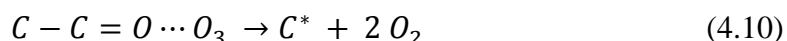
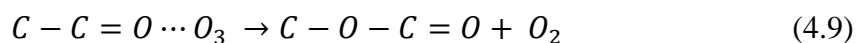
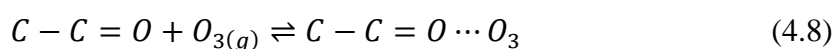
Pour l'ozone, l'analyse peut être réalisée en deux temps, en considérant d'abord l'échantillon exposé le plus longtemps. D'après les mécanismes proposés, la forte exposition d'un matériau à l'ozone entraîne la formation de groupements C=O à la surface du matériau. Sur le spectre NEXAFS l'échantillon fortement ozoné présente effectivement une forte augmentation de l'intensité du pic attribué à cette liaison. La présence de groupements carbonyles en excès est donc responsable de la chute du rendement de filtration. Ceci confirme que l'usure du matériau est liée à la saturation par création de C=O.

Dans le cas de l'échantillon le moins exposé à l'ozone et compte tenu des observations faites précédemment, nous pouvions nous attendre à une faible variation de la quantité de C=O. En effet, la première étape de filtration met en jeu des réactions concurrentes. D'une part, l'interaction entre les liaisons pendantes et l'ozone entraîne la création de C=O, de l'autre, nous avons supposé l'existence d'un complexe mettant en jeu un GOS pour former une liaison C=O. Une augmentation de l'intensité du pic A' était attendue. Cependant, en respectant l'équation proposée, le complexe peut également se dissocier, entraînant ainsi la formation d'un défaut de structure et/ou d'une liaison pendante. Le spectre NEXAFS montre une faible diminution de la bande A' située à 288,4 eV pour les CNDs modérément soumis à l'ozone. Les travaux portant sur le rôle catalytique des GOS [103,121,122] montrent qu'ils améliorent les propriétés d'adsorption physique et/ou chimique. L'explication retenue pour cette évolution est une délocalisation électronique en faveur des interactions avec les composés présentant un caractère polaire. Dans cette hypothèse, le spectre NEXAFS du produit faiblement ozoné caractérise donc une étape transitoire entre la consommation et la

formation de groupements chimiques de surface. Ainsi, ni augmentation, ni diminution significative du signal C=O pour cet état "intermédiaire" n'est observée, mais une atténuation correspondant à la sollicitation permanente des groupements C=O.

L'ensemble des réactions proposées pour la filtration de l'ozone interviennent simultanément. Lorsque l'intégralité des liaisons pendantes a été consommée, et même si les GOS renouvellent une partie de ces défauts de structures, la filtration diminue. Au fur et à mesure, le matériau est recouvert de groupements C=O, qui entraînent la diminution du rendement de filtration.

L'analyse des résultats issus des expositions des CNDs aux molécules oxydantes et de la caractérisation des produits obtenus, suggère un schéma réactionnel possible du phénomène de filtration et ceci pour le domaine de concentrations couvert :



La réaction (4.7) correspond à la réaction entre les liaisons pendantes et les molécules d'ozone. Les molécules utilisées dans cette étape sont consommées pour former des GOS. Comme pour le NO₂, cette étape présente la cinétique la plus rapide, les liaisons pendantes étant les premiers sites accessibles à la réaction avec les molécules d'ozone. La seconde réaction peut être dissociée en deux étapes distinctes :

- la réaction (4.9), qui entraîne la formation de GOS à partir du complexe
- la réaction (4.10), qui s'appuie sur le rôle catalytique de ce complexe pour former du dioxygène

Ces deux dernières étapes semblent évoluer suivant des cinétiques différentes. La réaction (4.9) serait irréversible et plutôt lente. Elle entraîne la dégradation du matériau avec le nombre d'expositions augmentant et ainsi la réelle diminution des capacités de filtration. La réaction (4.10) caractériserait la réaction réversible entre O₃ et les CNDs, au sens où elle régénère les sites actifs utilisés pour la réaction (4.7). Durant toute la durée de la filtration, ces trois réactions seraient concurrentes et interviendraient simultanément. La filtration vis-à-vis des molécules d'ozone est donc due à la présence de deux types de sites actifs qui, par l'intermédiaire de réactions concurrentes et aux conséquences opposées, sont responsables de la consommation de la totalité des molécules d'ozone.

III. Bilan

Dans ce chapitre, nous nous sommes appliqués à étudier, caractériser et formaliser le comportement de filtration de différents nanomatériaux carbonés vis-à-vis de l’ozone et du dioxyde d’azote. Ces matériaux aux caractéristiques variées montrent pour la plupart une grande réactivité vis-à-vis de la molécule d’ozone. La quantification et une contribution à l’identification de cette réactivité ont été réalisées dans le cadre de la mise au point d’un filtre perméable à NO₂ et imperméable à O₃ dans une gamme de concentrations allant jusqu’à 200 ppb en gaz polluant.

Par le large choix de nanocarbones et leurs modifications physico-chimiques, un grand nombre de matériaux aux propriétés structurales et chimiques variées ont pu être testés. Grâce à l’étude du comportement de ces matériaux vis-à-vis des gaz oxydants, des mécanismes réactionnels ont été proposés. Les caractérisations électroniques, chimiques et structurales des produits après expositions aux gaz, ont permis de mieux comprendre les réactions qui ont lieu à la surface du matériau.

En respectant les critères que nous avons définis pour atteindre une filtration efficace, à savoir une élimination totale de l’ozone et une interaction faible avec les molécules de NO₂, nous avons identifié les matériaux présentant le meilleur compromis de filtration. Pour les matériaux nanocarbones sans traitements post-synthèse, le mélange de nanocônes/nanodisques s’est révélé être le plus performant.

Les chapitres III et IV ont été focalisés sur l’étude prospective d’un filtre chimique sélectif à l’ozone, permettant d’accéder, à une mesure sélective du dioxyde d’azote atmosphérique. Les filtres chimiques les plus satisfaisants ayant été identifiés, nous présenterons dans le chapitre suivant un prototype de microsysteme capteur de NO₂ sélectif.

Références

1. J.P. Bird, *Semiconductors: An Introduction*, dans *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K.H.J.B. Editors-in-Chief: , et al., Editors. 2002, Elsevier: Oxford. p. 1-16.
2. http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Eight_Allotropes_of_Carbon.png.
3. J.B. Hannay, J. Hogarth, *Proc. Roy. Soc.*, 30 (1880), 188.
4. K. Nassau, J. Nassau, *The history and present status of synthetic diamond*. *Journal of Crystal Growth*, 46 (1979), 157-172.
5. F.D. Rossini, R.S. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 21 (1938), 457.
6. F.P. Bundy, J.P. Kasper, *Hexagonal diamond – a new form of carbon*. *J. Chem. Phys.*, 46 (1967), 3437.
7. H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa, D. Ho, *Nano Lett.*, 7 (2007), 3305-3314.
8. M. Chen, E.D. Pierstorff, R. Lam, S.-Y. Li, H. Huang, E. Osawa, et al., *ACS Nano*, 3 (2009), 2016-2022.
9. V.Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.*, 70 (2001), 607-626.
10. K.D. Behler, A. Stravato, *ACS Nano*, 3 (2009), 363-369.
11. O.A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, et al., *Diamond Related Mat.*, 17 (2008), 1080-1088.
12. C.G. Specht, O.A. Williams, R.B. Jackman, R. Schoepfer, *Biomaterials*, 25 (2004), 4073-4078.
13. T. Nakamura, T. Ohana, M. Hasegawa, K. Tsugawa, M. Suzuki, M. Ishihara, et al., *Nat. New Diamond Frontier Carbon Technol.*, 15 (2005), 313-324.
14. J.-Y. Lee, D.-S. Lim, *Surf. Coat. Tech.*, 188-189 (2004), 534.
15. C.C. Chou, S.H. Lee, *J. Mater. Process. Tech.*, 201 (2008), 542-547.
16. F.R. Norwood, R.A. Graham, A. Sawaoka, *Shock waves in condensed matter*, ed. Y.M. Gupta. 1986, New York: Plenum Press
17. J.-B. Donnet, É. Fousson, M. Samirant, T.K. Wang, M. Pontier-Johnson, A. Eckhardt, *Shock synthesis of nanodiamonds from carbon precursors: identification of carbynes*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3 (2000), 359-364.
18. S. Mitura, *Nucleation of diamond powder particles in an RF methane plasma*. *Journal Crystal Growth*, 80 (1987), 417-424.
19. C. Wen, Z. Jin, X. Liu, D. Sun, X. Li, G. Zhou, et al., *Synthesis of diamond using nano-graphite and Fe powder under high pressure and high temperature*. *Materials Letters*, 60 (2006), 3507-3510.
20. Q. Zou, Y.G. Li, L.H. Zou, M.Z. Wang, *Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation*. *Materials Characterization*, 60 (2009), 1257-1262.
21. U.S. Geological Survey, D.W. Olson, *Mineral commodity summaries 2011*. (2011), 68-69.
22. A. Legendre, ed. *Le matériau carbone. Des céramiques noires aux fibres de carbone*. 1992: Eyrolles : Paris.
23. <http://pristinegraphene.com/>.
24. A.K. Geim, K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. *Nat Mater*, 6 (2007), 183-191.
25. "The Nobel Prize in Physics 2010". *Nobelprize.org*. 25 Sep 2011. Available from: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/.
26. R. Heyrovská (2009) *Golden Sections of Interatomic Distances as Exact Ionic Radii and Additivity of Atomic and Ionic Radii in Chemical Bonds*. *ArXiv e-prints* 0902, 1184.

27. A.K. Geim, A.H. MacDonald, *Graphene: Exploring carbon flatland*. Physics Today 60 (8): 35–41, 60 (2007), 35-41.
28. P. Sutter, *Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene*. Nature Materials 8 (3): 171, 8 (2009), 171.
29. J.-C. Charlier, P.C. Eklund, J. Zhu, A.C. Ferrari, *Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes*, dans *Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, G.D. A. Jorio, and M.S. Dresselhaus, Ed. 2008, Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg.
30. P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Carbon-based electronics*. Nature Nanotechnology, 2 (2007), 605.
31. A.B. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, D. Van der Marel, *Universal infrared conductance of graphite*. Phys Rev Lett., 100 (2008).
32. J. Liu, A.R. Wright, C. Zhang, Z. Ma, *Strong terahertz conductance of graphene nanoribbons under a magnetic field*. Appl Phys Lett, 93 (2008).
33. J. Meyer, *The structure of suspended graphene sheets*. Nature 446 (7131): 60–63, 446 (2007), 60-63.
34. C. Lee, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 321 (2008), 385.
35. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Lett, 8 (2008), 3498.
36. <http://cnx.org/content/m22580/latest/>.
37. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 354 (1991), 56-58.
38. S. Iijima, T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 363 (1993), 603-605.
39. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Sovay, J. Vazquez, et al., *Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls*. Nature, 363 (1993), 605-607.
40. L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte*. Zurn Fisic Chim, 26 (1952), 88-95.
41. P.L. Walker Jr., J.F. Rakszawski, G.R. Imperial, *Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts. I. Properties of Carbon Formed*. J. Phys. Chem., 63 (1959), 133.
42. T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*. Nature, 358 (1992), 220-222.
43. N.M. Rodriguez, A. Chambers, R.T.K. Baker, *Catalytic engineering of carbon nanostructures*. Langmuir, 11 (1995), 3862-3866.
44. S. Bellucci, A. Malesevic, *Physics of Carbon Nanostructures*
Physical Properties of Ceramic and Carbon Nanoscale Structures, S. Bellucci, Ed. 2011, Springer Berlin Heidelberg. p. 155-194.
45. Y. Okada, K. Takeuchi, H. Yamanashi, H. Ushijima, *Formation of carbon whiskers by heating with a carbon dioxide laser*. Journal of Materials Science Letters, 11 (1992), 1715-1717.
46. C.W. Huang, H.C. Wu, W.H. Lin, Y.Y. Li, *Temperature effect on the formation of catalysts for growth of carbon nanofibers*. Carbon, 47 (2009), 795-803
47. R.T.K. Baker, M.A. Barber, R.J. Waite, P.S. Harris, F.S. Feates, *Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene*. J. Catal., 26 (1972), 51-62.
48. M. Endo, ChemTech, 18 (1988), 568-576.
49. E. Osawa, *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*. (1980).

50. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature, 318 (1985), 162-163.
51. H.W. Kroto, *C₆₀B Buckminsterfullerene, other fullerenes and the icospiral shell*. Computers & Mathematics with Applications, 17 (1989), 417-423.
52. T. Takamura, *CHEMISTRY, ELECTROCHEMISTRY, AND ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS / Carbon*, dans *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, G. Editor-in-Chief: Jürgen, Ed. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 709-743.
53. W. Kraetschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature, 347 (1990), 54.
54. E. Sackers, T. Oßwald, K. Weber, M. Keller, D. Hunkler, J. Wörth, et al., *Bromination of unsaturated dodecahedranes - En route to C-20 fullerene*. Chem. Eur. J., 12 (2006), 6242-6254.
55. J. Gillot, W. Bollmann, *Cristaux de graphite en forme de cigare et à structure conique*. Carbon, 6 (1968).
56. H.B. Haanstra, W.F. Knippenberg, G. Verspui, *Columnar growth of carbon*. J. Cryst. Growth, 16 (1972), 71-79.
57. D.D. Double, A. Hellawell, *Cone-helix growth forms of graphite*. Acta Metallurg., 22 (1974), 481-487.
58. H.H. Andersen, *Handbook of theoretical and computational nanotechnology*. 8 (2006), 507-536.
59. J. Han, R. Jaffe, *Energetics and geometries of carbon nanoconic tips*. J. Chem. Phys., 108 (1998), 2817-2823.
60. J.C. Charlier, G.M. Rignanese, *Electronic Structure of Carbon Nanocones*. Phys. Rev. Lett., 86 (2001), 5970-5973.
61. S. Azevedo, *Effect of substitutional atoms in carbon nanocones*. Phys. Lett. A, 325 (2004), 283-286.
62. C.M. Yeh, M.Y. Chen, J.H. Wang, J.Y. Gan, C.S. Kou, *Field emission from a composite structure consisting of vertically aligned single-walled carbon nanotubes and carbon nanocones*. Nanotechnology, 17 (2006), 5930-5934.
63. S.P. Jordan, V.H. Crespi, *Theory of carbon nanocones: Mechanical chiral inversion of a micron-scale three-dimensional object*. Phys. Rev. Lett., 93 (2004).
64. G. Timp, ed. *Nanotechnology*. 1999, Springer: New York.
65. S.J.V. Frankland, D.W. Brenner, *Hydrogen Raman shifts in carbon nanotubes from molecular dynamics simulation*. Chem. Phys. Lett., 334 (2001), 18-23.
66. B. Trzaskowski, A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Functionalization of carbon nanocones by free radicals: A theoretical study*. Chem. Phys. Lett., 4-6 (2007), 314-318.
67. A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, *Applications of carbon nanotubes in drug delivery*. Curr. Opin. Chem. Biol., 9 (2005), 674-679.
68. Kœvrner, *Production of micro domain particles by use of a plasma process*. PTC/NO98/00093
69. A. Krishnan, E. Dujardin, M.M.J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynam, T.W. Ebbesen, *Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces*. Nature, 388 (1997), 451-454.
70. A.T. Balaban, ed. *Nanostuctures: Novel Architecture*. 2005, Mircea V. Diudea.
71. H. Terrones, T. Hayashi, M. Muñoz-Navia, M. Terrones, Y.A. Kim, N. Grobert, et al., *Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres*. Chem. Phys. Lett., 343 (2001), 241-250.
72. H.H. Andersen, A.T. Skjeltorp, *Stability of Conjugated Carbon Nanocones*. J. Math. Chem., 38 (2005), 589-604.

73. P.C. Tsai, T.H. Fang, *A molecular dynamics study of the nucleation, thermal stability and nanomechanics of carbon nanocones*. Nanotech., 18 (2007), 105702/1-105702/7.
74. C.K. Tan, K.P. Loh, J.T.L. Thong, C.H. Sow, H. Zhang, *Plasma synthesis of well-aligned carbon nanocones*. Diamond and Related Mat., 14 (2005), 902-906.
75. Z.L. Tsakadze, I. Levchenko, K. Ostrikov, S. Xu, *Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays*. Carbon, 45 (2007), 2022-2030.
76. A.M. Slasli, M. Jorge, F. Stoeckli, N.A. Seaton, *Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content*. Carbon, 42 (2004), 1947 –1952.
77. H.F. Stoeckli, *Microporous carbons and their characterization. The present state of the art*. Carbon, 28 (1990), 1-6.
78. H. Sonthimer, J. Crittenden, R.S. Summers, eds. *Activated Carbon for Water Treatment, 2nd edn.* 1988, Forschungstelle Engler – Bunte Institute: Universitat Karlsruhe, Karlsruhe, Germany.
79. M. Baudu, P. Le Cloirec, G. Martin, *Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés organiques en solution aqueuse*. Chemical Engineering, 41 (1989), 81-89.
80. C. Brasquet, J. Oussy, E. Subrenat, P. Le Cloirec, *Adsorption and selectivity of activated carbon fibers application to organics*. Environmental technology, 17 (1996), 1245-1252.
81. K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Riga, A. Lucas, D. Bernaerts, *Catalytic synthesis and purification of carbon nanotubes*. Synth. Met., 77 (1996), 31-34.
82. K. Hernadi, *Catalytic synthesis of multiwall carbon nanotubes from methylacetylene*. Chem. Phys. Lett., 363 (2002), 169-174.
83. M.G. Donato, G. Messina, C. Milone, A. Pistone, S. Santangelo, *Experiments on C nanotubes synthesis by Fe-assisted ethane decomposition*. Diamond and Related Mater., 17 (2008), 318-324.
84. P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhée, *Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts*. Carbon, 38 (2000), 1469-1479.
85. G. Diaz, M. Benaissa, J.G. Santiestebn, M. José-Yacaman, *Carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition of benzene over silica supported cobalt catalysts*. Fullerene Sci. Tech., 6 (1998), 853-866.
86. H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, et al., *Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons*. Chem. Phys. Lett., 289 (1998), 602-610.
87. Y.H. Chung, S. Jou, *Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene*. Mater. Chem. Phys., 92 (2005), 256-259.
88. N.I. Maksimova, O.P. Kirvoruchko, G. Mestl, V.I. Zaikovskii, A.L. Chuvilin, A.N. Salanov, et al., *Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer precursors*. J. Mol. Catal. A, 158 (2000), 301-307.
89. Y. Ando, X.L. Zhao, *Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method*. New Diamond and Frontier Carbon Tech., 16 (2006), 123-137.
90. M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts*. Chem. Phys. Lett., 326 (2000), 351-357.
91. T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Self-assembly of tubular fullerenes*. J. Phys. Chem., 99 (1995), 10694-10697.
92. Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*. Science, 282 (1998), 1105-1107.

93. R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, *Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization*. Chem. Phys. Lett., 303 (1999), 467-474.
94. C. Bower, O. Zhao, W. Zhu, D.J. Werder, S. Jin, *Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett., 77 (2000), 2767-2769.
95. V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, E. Voelkl, *Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers*. Appl. Phys. Lett., 76 (2000), 3555-3557.
96. J.H. Lin, C.S. Chen, H.L. Ma, C.W. Chang, C.Y. Hsu, H.W. Chen, *A plasma enhanced chemical vapor deposition process to achieve branched carbon nanotubes*. Carbon, 46 (2008), 1611-1614.
97. W. Zhang, *Nouvelles stratégies de synthèse des nanocarbones fluorés*. 2009. Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand). p. 279.
98. A. Lucas, *Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone*. 2009. Université Bordeaux 1. p. 187.
99. A. Kotosonov, V. Atrazhev, *Electronic structure of carbon multilayer nanotubes*. JETP Letters, 72 (2000), 53-56.
100. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports, 409 (2005), 47-99.
101. M. Dubois, *Contribution à l'étude de l'intercalation électrochimique de cations alcalins dans des structures d'accueil carbonées (parasexiphénylène, polyparaphénylnène et matériaux dérivés de sa pyrolyse)*. 1999. Université Henri Poincaré Nancy 1.
102. R.H. Bradley, X. Ling, I. Sutherland, *An investigation of carbon fibre surface chemistry and reactivity based on XPS and surface free energy*. Carbon, 31 (1993), 1115-1120.
103. G. de la Puente, J.A. Menéndez, *On the distribution of oxygen-containing surface groups in carbons and their influence on the preparation of carbon-supported molybdenum catalysts*. Solid State Ionics, 112 (1998), 103-111.
104. W. Zhang, L. Spinelle, M. Dubois, K. Guérin, H. Kharbache, F. Masin, et al., *New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibres and applications*. Journal of Fluorine Chemistry, 131 (2010), 676-683.
105. W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, P. Bonnet, E. Petit, N. Delpuech, et al., *Effect of graphitization on fluorination of carbon nanocones and nanodiscs*. Carbon, 47 (2009), 2763-2775.
106. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & App. Chem., 57 (1985), 603-619.
107. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, et al., *Recommendations for the characterization of porous solids*. Pure & Appl. Chem., 66 (1994), 1739-1758.
108. H. Touhara, J. Inahara, T. Mizuno, Y. Yokoyama, S. Okanao, K. Yanagiuchi, et al., *Property control of new forms of carbon materials by fluorination*. Journal of Fluorine Chemistry, 114 (2002), 181-188.
109. H. Touhara, F. Okino, *Property control of carbon materials by fluorination*. Carbon, 38 (2000), 241-267.
110. S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini, L. Valentini, et al., *NO₂ and CO gas adsorption on carbon nanotubes: Experiment and theory*. The Journal of Chemical Physics, 119 (2003), 10904-10910.

111. O. Byl, J. Liu, J.T. Yates, *Etching of Carbon Nanotubes by Ozone A Surface Area Study*. Langmuir, 21 (2005), 4200-4204.
112. D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T.J. Yates, J. Liu, R.E. Smalley, *Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K*. J. Am. Chem. Soc., 122 (2000), 2383-2384.
113. A.I. Aria, M. Gharib, *Reversible Tuning of the Wettability of Carbon Nanotube Arrays: The Effect of Ultraviolet/Ozone and Vacuum Pyrolysis Treatments*. Langmuir, 27 (2011), 9005-9011.
114. E. Najafi, J.-Y. Kim, S.-H. Han, K. Shin, *UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubes for enhanced organic solvent dispersion*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 284-285 (2006), 373-378.
115. J.M. Simmons, B.M. Nichols, S.E. Baker, M.S. Marcus, O.M. Castellini, C.S. Lee, et al., *Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006), 7113-7118.
116. G. Lee, B. Lee, J. Kim, K. Cho, *Ozone Adsorption on Graphene: Ab Initio Study and Experimental Validation*. Jour. Phys. Chem. C, 113 (2009), 14225-14229.
117. X. Fu, W. Lu, D.D.L. Chung, *Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement*. Carbon, 36 (1998), 1337-1345.
118. P.M. Alvarez, F.J. Masa, J. Jaramillo, F.J. Beltran, V. Gomez-Serrano, *Kinetics of Ozone Decomposition by Granular Activated Carbon*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (2008), 2545-2553.
119. V.R. Deitz, J.L. Bitner, *Interaction of ozone with adsorbent charcoals*. Carbon, 11 (1973), 393-401.
120. C. Subrahmanyam, D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, *Dynamic behaviour of activated carbon catalysts during ozone decomposition at room temperature*. Applied Catalysis B: Environmental, 61 (2005), 98-106.
121. M.R. Cuervo, E. Asedegbega-Nieto, E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, A.B. Dongil, et al., *Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups*. Carbon, 46 (2008), 2096-2106.
122. W.H. Lee, J.G. Lee, P.J. Reucroft, *XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of O₂/(O₂+N₂)*. Applied Surface Science, 171 (2001), 136-142.
123. Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*. Chemistry of Materials, 2 (1990), 557-563.
124. L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, *Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection*. Diamond and Related Materials, 13 (2004), 1301-1305.
125. J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, et al., *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors*. Science, 287 (2000), 622-625.
126. R.J. Chen, N.R. Franklin, J. Kong, J. Cao, T.W. Tombler, Y. Zhang, et al., *Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 79 (2001), 2258-2260.
127. H. Chang, J.D. Lee, S.M. Lee, Y.H. Lee, *Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 79 (2001), 3863-3865.
128. E. Mendoza, J. Rodriguez, Y. Li, Y.Q. Zhu, C.H.P. Poa, S.J. Henley, et al., *Effect of the nanostructure and surface chemistry on the gas adsorption properties of macroscopic multiwalled carbon nanotube ropes*. Carbon, 45 (2007), 83-88.
129. M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, P. Ehrburger, *Interaction mechanism of NO₂ with carbon black: effect of surface oxygen complexes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72 (2004), 171-181.

130. M.D. Ellison, M.J. Crotty, D. Koh, R.L. Spray, K.E. Tate, *Adsorption of NH₃ and NO₂ on Single-Walled Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004), 7938-7943.
131. N. Shirahama, S.H. Moon, K.H. Choi, T. Enjoji, S. Kawano, Y. Korai, et al., *Mechanistic study on adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon fibers*. Carbon, 40 (2002), 2605-2611.
132. S. Molodtsov, S. Fedoseenko, D. Vyalikh, I. Iossifov, R. Follath, S. Gorovikov, et al., *High-resolution Russian–German beamline at BESSY*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 94 (2009), 501-505.
133. A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, et al., *Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies*. J. Am. Chem. Soc., 123 (2001), 10699-10704.
134. B. Bouchet-Fabre, M. Pinault, V. Pichot, P. Launois, M. Mayne-L'Hermite, P. Parent, et al., *NEXAFS and X-ray scattering study of structure changes after post-annealing treatments of aligned MWNTs*. Diamond and Related Materials, 14 (2005), 881-886.

CHAPITRE 5 : VERS UN MICROSYSTEME CAPTEUR DE DIOXYDE D'AZOTE SELECTIF

Sommaire Chapitre 5 : Vers un dispositif capteur sélectif

I. Architecture d'un microsystème capteur sélectif à NO ₂ -----	221
1.1 Choix de la structure sensible et optimisation des conditions opératoires. -----	221
1.2 Performances avec filtre de nanocônes/nanodisques -----	225
1.3 Optimisation des performances grâce à une méthodologie d'exposition originale -----	227
II. Sélection des filtres les plus performants -----	229
III. Microcapteur avec filtre intégré -----	232
3.1 Microcapteur avec couche filtrante d'indigo intégrée -----	233
3.1.1 Caractérisation électrique du microcapteur -----	233
3.1.2 Résultats expérimentaux sous flux gazeux -----	234
3.2 Microcapteur avec couche filtrante à membrane hybride suspendue -----	235
3.2.1 Stratégie pour la membrane suspendue -----	235
3.2.2 Choix du matériau filtrant -----	236
3.2.3 Procédé -----	236
IV. Bilan -----	237
Références -----	239

CHAPITRE 5 :

VERS UN MICROSYSTEME CAPTEUR DE DIOXYDE D'AZOTE SELECTIF

Les résultats obtenus jusqu'à présent nous ont permis d'identifier un panel de matériaux, organiques ou inorganiques, qui satisfont aux exigences du cahier des charges que nous nous sommes fixés, à savoir développer un filtre sélectif à l'ozone. Associé à un microcapteur dont la couche sensible est constituée de phtalocyanine de cuivre, ce filtre chimique permet d'envisager une structure sensible parfaitement sélective au dioxyde d'azote. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur le développement d'un microsystème capteur dont les performances sont en adéquation avec les contraintes métrologiques relatives à la surveillance du NO_2 dans le contexte du contrôle de la qualité de l'air. Des stratégies d'optimisation portant sur la nature et la mise en forme du matériau employé comme élément de filtration mais également sur l'exploitation du microsystème complet à travers des conditions et une méthodologie de travail pertinentes ont été explorées. Les résultats sont présentés et discutés dans la suite du document.

I. Architecture d'un microsystème capteur sélectif à NO_2

1.1 Choix de la structure sensible et optimisation des conditions opératoires.

Les études entreprises depuis plusieurs années au LASMEA ont abouti au développement de microcapteurs à base de semi-conducteurs particulièrement judicieux pour assurer une mesure des faibles concentrations (sub-ppm) en gaz oxydants dans l'atmosphère [1-4]. Parmi ces semi-conducteurs, les phtalocyanines, de type semi-conducteur moléculaire et organique, sont particulièrement attractives. Comme défini à la fin du chapitre I, la phtalocyanine de cuivre (PcCu) est un semi-conducteur dont la conductivité électrique est fortement influencée par la présence de gaz oxydants dans son environnement. Associée à une transduction résistive, le capteur ainsi constitué présente une sélectivité catégorielle vis-à-vis des oxydants forts, à savoir NO_2 et O_3 dans le contexte de notre étude. Ce premier degré de sélectivité doit cependant être affiné par des stratégies scientifiques et technologiques appropriées (conditions d'utilisation, filtres, méthodologie de mesures...) pour aboutir à la détection sélective de NO_2 et de O_3 dans l'air.

L'intérêt majeur des capteurs résistifs à base de phtalocyanine de cuivre réside dans leur grande sensibilité vis-à-vis de nos gaz cibles, ce qui leur confère de faibles seuils de détection ainsi que de hautes résolutions en concentration. Le vaste système conjugué et la présence d'atomes d'azote sur le macrocycle induit l'existence de 18 électrons π délocalisés

par unité moléculaire. En interaction avec les gaz oxydants et selon des mécanismes d'oxydo-réduction réversibles, la conductivité électrique des couches minces de PcCu augmente et est fonction de la concentration du polluant dans l'air échantillon. A l'aide d'une électronique adaptée, les variations de ce paramètre électrique intrinsèque au matériau sont converties en tension pour pouvoir être mesurées et enregistrées [5].

La figure 5-1 représente l'évolution temporelle de la conductivité électrique d'une couche mince de phtalocyanine de cuivre de 300 nm d'épaisseur, maintenue à 50°C, exposée à 100 ppb de NO₂ et d'O₃ durant 1 heure, puis à un air dénué de tout polluant (air zéro) pendant 1 heure [3].

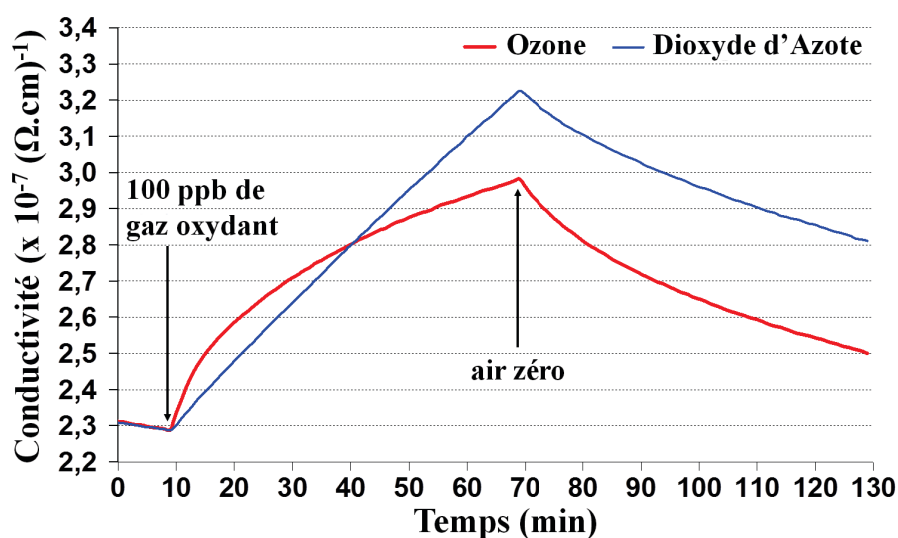


Figure 5-1: Evolution de la conductivité en fonction du temps d'une couche sensible de phtalocyanine de cuivre, de 300 nm d'épaisseur, maintenue à 50°C lors d'une exposition à 100 ppb de NO₂ et d'O₃.

Les courbes de réponse illustrées par cette figure mettent en évidence la très grande sensibilité de la structure capteur pour de faibles concentrations en dioxyde d'azote et en ozone. La conductivité croît de manière très importante puisqu'au-delà d'une heure, la réponse n'est pas stabilisée. Le retour sous air zéro montre que les processus d'interaction mis en jeu sont réversibles. Les temps de réponse que l'on pourrait établir dans ce contexte demanderaient l'attente de l'établissement des équilibres réactionnels gaz/matériau. On constate que la valeur de ces temps de réponse est largement de l'ordre de l'heure et ne permet en aucun cas d'espérer travailler en temps réel. Il a été démontré [5] que les cinétiques d'adsorption-désorption et la réversibilité des processus réactionnels impliqués pouvaient être modulées par la température. La température de travail doit en effet être optimisée afin de réaliser un compromis entre la cinétique de réponse et la sensibilité, la cinétique réactionnelle étant améliorée par une augmentation de température alors que la sensibilité se dégrade. Toutefois, les temps de réponse demeurent trop élevés pour l'application visée et une méthodologie de travail doit être mise en œuvre afin de parvenir à recueillir un temps de mesure fixe et suffisamment faible afin de parler de détection "temps-réel". Cette méthodologie impose un travail cyclique associé à une période de mesure [5]. Elle repose sur trois étapes successives constituant le cycle d'exposition :

CHAPITRE 5 : VERS UN MICROSYSTEME CAPTEUR SELECTIF

- phase 1, nettoyage thermique de la couche sensible sous air purifié. Cette étape de régénération permet de désorber les espèces gazeuses présentes dans la couche sensible et ainsi d'améliorer la reproductibilité des mesures, d'améliorer la durée de vie du capteur et de limiter la dégradation de la matrice sensible.
- phase 2, stabilisation du capteur sous air purifié à la température de travail (étape II). Cette période permet de stabiliser la conductivité de la couche sensible et de pouvoir mesurer la valeur stable de la conductivité initiale σ_I .
- phase 3, exposition de la couche sensible au gaz échantillon pendant un temps court à l'issue de laquelle on mesure la conductivité finale σ_F (étape III).

Afin d'être en adéquation avec les spécificités du réseau national de mesure de la qualité de l'air, la durée d'un cycle a été fixée égale à la période d'échantillonnage des données issues des stations fixes de mesure, à savoir 15 minutes.

Pour favoriser les interactions entre la couche sensible et les espèces gazeuses durant la phase 3, mais également pour faciliter la désorption durant la phase 1, le capteur dispose d'une résistance de platine intégrée permettant d'appliquer un chauffage régulé. Des études antérieures ont montré que pour bénéficier d'une sensibilité optimale de la couche sensible, le microsysteme doit être maintenu à une température minimale de 80°C durant l'exposition aux gaz. La phase de régénération quant à elle, s'effectue à une température plus importante afin de favoriser la désorption des molécules de gaz. Ainsi les deux températures optimales durant les cycles d'exposition sont :

- 80°C lors de l'exposition du capteur aux molécules oxydantes,
- 180°C lors de la phase de nettoyage thermique.

La réponse du microsysteme capteur est définie comme la différence de conductivité mesurée en fin et en début de la phase d'exposition par la relation :

$$\sigma = \sigma_F - \sigma_I \quad (5.1)$$

avec σ_I la conductivité initiale mesurée à l'issue de la phase de stabilisation,
et σ_F la conductivité mesurée à la fin de l'étape d'exposition au gaz polluant.

Les différentes étapes représentatives de la méthodologie de mesure sont reprises dans la figure 5-2. La commutation cyclique entre l'air échantillon et l'air purifié est assurée par une électrovanne trois voies située en amont du capteur, comme illustré sur la figure 5-3. L'air pollué est injecté dans le filtre à l'étude visant à l'élimination de l'ozone et correspond à l'air échantillon. L'air purifié est obtenu par filtration à travers une cartouche de carbone activé permettant d'éliminer l'intégralité des polluants.

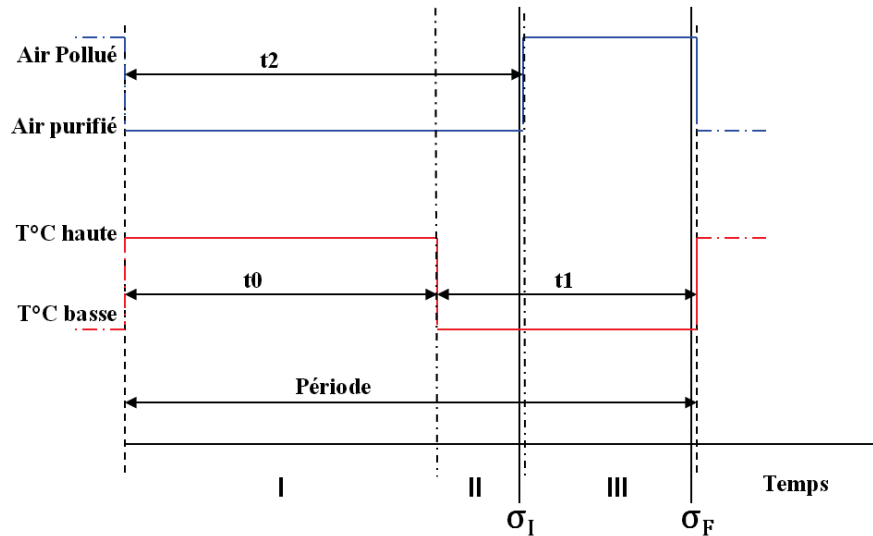


Figure 5-2: Chronogramme représentatif de la méthodologie de mesure.

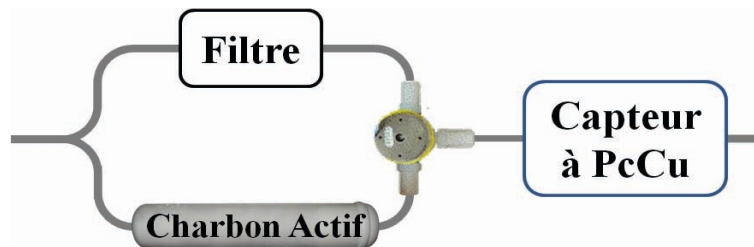


Figure 5-3: Circuit fluide permettant l'exposition alternative du capteur à l'air pollué /air purifié.

L'adsorption des molécules oxydantes sur la couche sensible provoque une hausse de sa conductivité électrique, la variation de conductivité mesurée étant l'image de la concentration de polluant présente dans l'air échantillon. La phtalocyanine de cuivre présente de manière intrinsèque une faible conductivité, de l'ordre de $10^{-7} (\Omega.cm)^{-1}$. Afin de mesurer les variations de conductivité avec une grande précision, on mesure le courant I , image de la conductivité du matériau sensible, délivré par le capteur polarisé sous une tension U , Connaissant les paramètres géométriques des électrodes de mesure sur lesquelles est déposée la couche sensible, ainsi que son épaisseur, la conductivité moyenne σ_m sur la surface du capteur est donnée par la relation :

$$\sigma_m = \frac{I}{U} \times \frac{l}{L \times e} \quad (5.2)$$

avec I : courant délivré par le capteur

U : tension de polarisation du dispositif

l : distance entre deux branches du peigne

L : longueur développée des peignes

et e : épaisseur de la couche de phtalocyanine de Cuivre.

L'ensemble du microsysteme est contrôlé par un module timer/commande conçu au laboratoire [5], qui, en fonction d'une horloge propre (partie timer), permet de synchroniser l'ensemble des actionneurs du microsysteme capteur : régulation de température, électrovanne de distribution gazeuse, système d'acquisition de mesure.

Un module électronique permet de convertir le courant traversant le capteur (de l'ordre de quelques nA) en une tension de l'ordre de quelque dizaines de milli-volts. Cette conversion est réalisée au moyen d'une carte électronique située dans la proximité du capteur de manière à limiter l'effet des perturbations électromagnétiques sur le signal recueilli.

1.2 Performances avec filtre de nanocônes/nanodisques

Pour réaliser ces essais, le mélange de nanocônes/nanodisques de carbone a été sélectionné du fait de son caractère sélectif établi dans le chapitre IV. Ainsi, une cellule de filtration contenant ce type de nanocarbone a été insérée dans la partie de la ligne délivrant l'air échantillon juste en amont du capteur à PcCu. Les analyseurs commerciaux, placés en aval du circuit, servent de référence de mesures. Le dispositif capteur associé à la cellule de filtration et à l'électronique de commande constitue ainsi un prototype de microsysteme capteur que nous envisageons sélectif à NO_2 (figure 5-4).

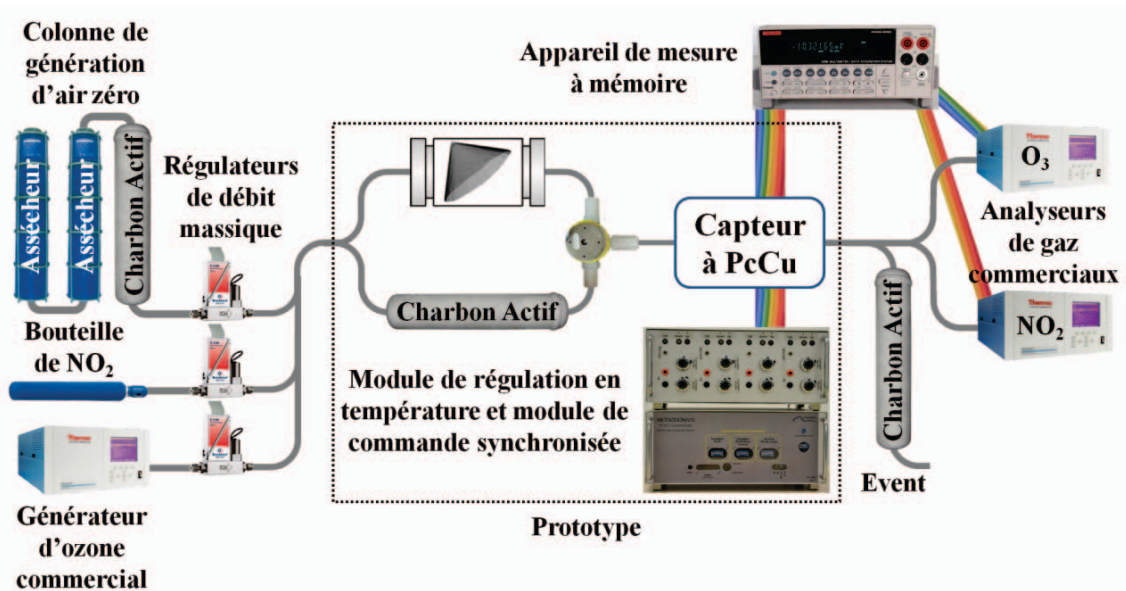


Figure 5-4: Schéma du dispositif expérimental d'exposition du prototype de microsysteme capteur.

Rappelons que la méthodologie de mesure [3,5] impose un cycle de régénération de la couche sensible sous air purifié, dit air zéro, à une température de 180°C pour la mesure de NO_2 . Durant cette étape, le flux de gaz est introduit dans une cartouche de charbon actif qui est utilisée pour éliminer l'intégralité des molécules polluantes présentes. Comme dans le cas précédent, la commutation entre le flux d'air zéro et l'air échantillon est assurée par une électrovanne.

Ce prototype a été exposé à différentes concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote, en respectant des évolutions de concentrations similaires. Dans les deux cas, les concentrations retenues sont comprises entre 0 et 200 ppb et évoluent par palier de 10 ppb. La figure 5-5 représente la réponse du microsysteme capteur en fonction de la concentration en gaz des deux espèces.

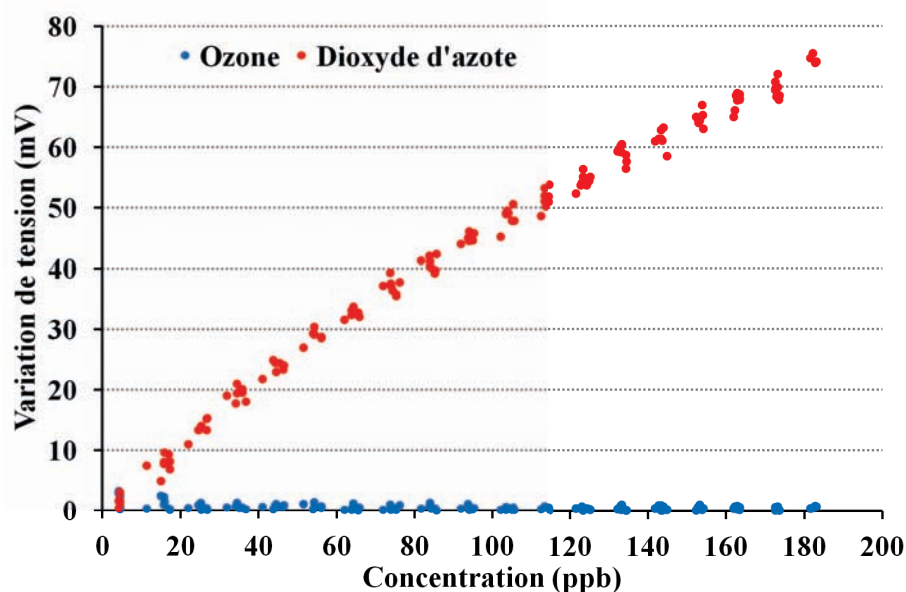


Figure 5-5: Courbe de calibration du microsysteme capteur avec la méthodologie vis-à-vis du dioxyde d'azote.

La figure 5-5 montre des caractéristiques suivantes :

- une faible dispersion des points expérimentaux synonyme d'une bonne reproductibilité des résultats,
- un seuil de détection inférieur à 10 ppb,
- une bonne résolution, proche de 10 ppb.

Dans le but d'évaluer les paramètres métrologiques associés à notre microsysteme capteur, tel que la sensibilité, la reproductibilité et la résolution de mesure, une série de tests a été réalisé sur un ensemble de quatre structures développées simultanément. Les quatre capteurs ont donc été exposés à des concentrations de dioxyde d'azote comprises entre 20 et 200 ppb. La reproductibilité ainsi que la sensibilité ont pu être évaluées à partir de plusieurs cycles de mesures consécutifs. Nous avons pu observer que ces deux paramètres dépendent essentiellement de la structure du capteur. Pour l'ensemble des essais, nous avons mis en évidence une évolution de réponse similaire, quelle que soit la valeur de la sensibilité initiale du dispositif. Nous avons également pu constater l'importance d'une étape de pré-conditionnement des structures capteurs, au même titre que les observations faites dans le chapitre IV sur les filtres en nanocarbone. Cette étape de pré-conditionnement permet de saturer les sites actifs les plus réactifs du matériau, d'impliquer les processus réactionnels réversibles durant la durée de vie du capteur et d'atteindre les conditions d'utilisation optimales du microsysteme.

En associant la méthodologie de mesure à un filtre parfaitement sélectif à ozone, la sélectivité de mesure de la concentration de dioxyde d'azote est obtenue. Nous avons donc montré qu'un dispositif associant la sensibilité et la réactivité d'une couche mince de phtalocyanine de cuivre à la sélectivité de filtration d'un mélange de nanocônes/nanodisques de carbone, permet une mesure fiable de la concentration de NO_2 dans l'air atmosphérique.

Les essais de vieillissement accéléré ont cependant montré que la durée d'utilisation optimale du matériau filtrant reste limitée dans le temps. Nous nous sommes donc orientés vers l'élaboration d'une méthodologie d'exposition permettant d'optimiser les performances de filtration de ce type de matériau, notamment sa durabilité.

1.3 Optimisation des performances grâce à une méthodologie d'exposition originale

En se référant aux mécanismes réactionnels potentiels proposés à la fin du chapitre IV, la possibilité de développer un processus de renouvellement in situ des sites actifs du matériau filtrant a été envisagée. En effet, rappelons qu'une des étapes réactionnelles correspond à la formation d'un complexe réversible entre les espèces chimiques présentes à la surface du matériau (groupements oxygénés de surface, GOS) et les molécules d'ozone. Ce complexe évolue ensuite soit par création d'un groupement carbonyle, soit en arrachant l'oxygène de la matrice carbonée. La filtration totale est obtenue par la combinaison de ces réactions et de l'effet des liaisons pendantes présentes dans le matériau.

Il semblait donc judicieux d'envisager un procédé permettant d'accentuer le caractère réversible du complexe mis en jeu entre les molécules d'ozone et le matériau carboné. La méthodologie d'exposition aux gaz utilisée jusqu'à présent pour caractériser les propriétés de filtration des matériaux se déroule en deux étapes :

- injection du mélange gazeux contenant le polluant dans la cellule d'exposition,
- maintien de la cellule d'exposition dans une atmosphère confinée sans désorption des molécules polluantes injectées lors de l'étape précédente.

Durant cette période de confinement, l'interaction entre les molécules d'ozone et le nanomatériau carboné continue, conduisant à la diminution des capacités de filtration et à un vieillissement prématuré du filtre. Or, comme nous l'avons expliqué dans le point 1.1, les études sur le microsysteme capteur [5] montrent que pour conserver un bon niveau de sensibilité de la couche de PcCu, il est nécessaire d'avoir recours à une phase de régénération. Celle-ci consiste en une longue exposition à un flux d'air purifié, appelé air zéro. Durant cette période, les molécules piégées dans la couche sensible se désorbent et sont évacuées par le flux d'air zéro.

En s'inspirant de cette méthode, nous avons implémenté un circuit d'air zéro parallèle qui, au moment où l'électrovanne commute afin d'orienter le gaz échantillon vers la cartouche de charbon actif, introduit un flux d'air purifié dans la cellule contenant les nanocarbones dans le but de nettoyer la surface du matériau de filtration. La cellule de filtration n'est alors plus confinée, mais elle est parcourue par un flux d'air zéro identique à celui utilisé pour la dilution des espèces gazeuses. Nous avons donc introduit une seconde ligne gazeuse dans le banc d'essais présenté dans le chapitre II comme représenté sur la figure 5-6.

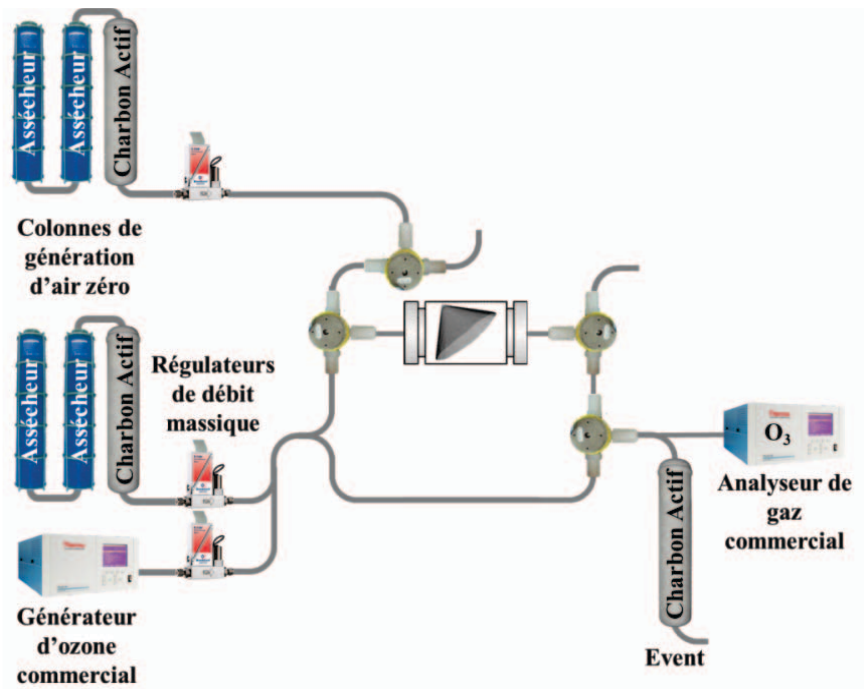


Figure 5-6: Synoptique du banc de mesure développé pour expérimenter le nettoyage sous air zéro du filtre nanocarboné.

Pour valider l'intérêt de ce nouveau procédé d'exposition, des essais de durabilité ou de vieillissement ont été réalisés. Le principe expérimental retenu consiste à exposer un échantillon de matériau carboné à une concentration d'ozone moyenne de 800 ppb durant un temps suffisamment long pour observer une diminution des propriétés de filtration. Les résultats issus de cette nouvelle méthodologie de travail seront confrontés aux résultats obtenus pour un filtre confiné. La figure 5-7 représente l'évolution du rendement de filtration en fonction de la concentration cumulée d'ozone lors des essais d'optimisation de filtration des CNDs.

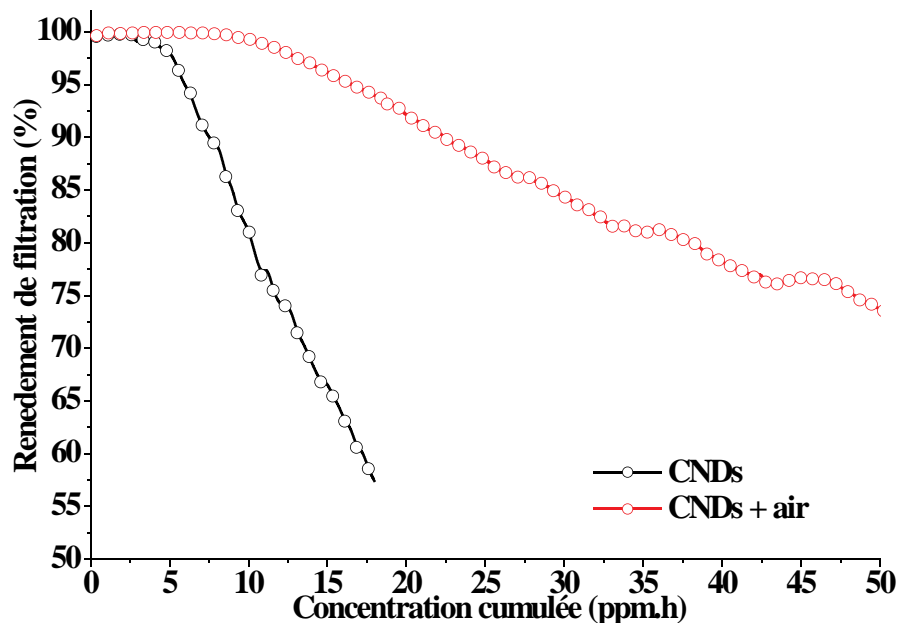
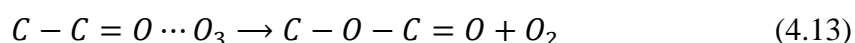


Figure 5-7: Evolution comparative du rendement de filtration en fonction de la concentration cumulée d'ozone pour les CNDs.

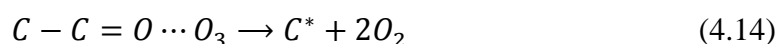
L'utilisation d'un flux d'air purifié pour nettoyer la surface du matériau filtrant augmente la durée de filtration maximale des CNDs. En effet, pour une perte de 10 % du rendement de filtration, on obtenait 7,10 ppm.h pour les CNDs sans nettoyage sous air alors qu'elle atteint 22,19 ppm.h en utilisant la nouvelle méthodologie d'exposition.

Deux explications peuvent justifier l'augmentation de la durée de filtration. La première et la plus simple, correspond à l'élimination des molécules d'ozone présentes dans le circuit et n'ayant pas encore réagi avec le nanocarbone. De cette manière, le temps de contact de l'ozone sur le nanocarbone est diminué grâce au flux d'air zéro.

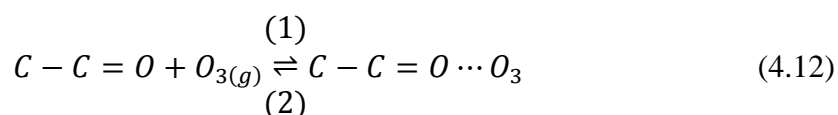
La seconde se réfère aux mécanismes réactionnels. Dans le chapitre IV, nous avons proposé la création d'un complexe $C - C = O \cdots O_3$ qui peut évoluer soit par incorporation d'un atome d'oxygène dans le matériau carboné selon la réaction 4.13 :



soit par la reformation d'une liaison pendante selon la réaction 4.14 :



La formation de ce complexe initial est régie par l'équilibre 4.12, soit :



D'une part, l'élimination d'ozone limite sa formation, d'autre part, selon le principe de Le Chatelier, l'élimination d'ozone par le balayage d'air zéro déplace l'équilibre dans le sens (2). La concentration en complexe diminuant dans les deux cas, les réactions irréversibles 4.13 et 4.14 sont alors limitées et la durabilité du filtre s'en trouve améliorée. Il est important de noter que ce type de comportement ne peut être envisagé pour l'indigo, la réaction de filtration étant liée à une réaction irréversible d'ozonolyse de la double liaison C=C centrale de la molécule.

II. Sélection des filtres les plus performants

L'ensemble des travaux présentés jusqu'à présent constitue une base de données de matériaux organiques et inorganiques susceptibles d'être utilisables en tant que filtre à ozone. Parmi l'ensemble de ces matériaux étudiés et compte tenu que le premier critère de sélection de notre cahier des charges est la sélectivité à l'ozone, seuls les matériaux présentant conjointement une totale imperméabilité vis-à-vis de ce gaz et une inertie réactionnelle vis-à-vis du NO₂ seront retenus pour le développement de prototypes d'un microsystème capteur sélectif. Aussi, cinq produits satisfont à ce critère: les nanocônes/nanodisques de carbone utilisés avec et sans utilisation du flux d'air zéro, l'indigo K, les nanotubes multiparois MWCNTs Cnano, le mélange direct indigo/MWCNTs Cnano et l'indigo adsorbé sur MWCNTs C100. Les rendements de filtration obtenus pour une concentration référence de 100 ppb vis-à-vis des deux gaz cibles sont rappelés dans le tableau 5-1. Notons que les rendements vis-à-vis de NO₂ sont ceux mesurés en régime permanent, c'est-à-dire à l'issue de la phase de passivation. Malgré des performances très proches, le mélange

nanodisques/nanocônes est le matériau le plus sélectif. On constate également que la double dispersion d'indigo sur une matrice constituée de nanotubes multiparois n'améliore pas le caractère sélectif de l'indigo mais donne des performances meilleures que celles obtenues pour la matrice carbonée seule.

Dénomination du matériau	Nature du matériau	Rendement de filtration de NO ₂ (%) – 100ppb	Rendement de filtration de O ₃ (%) – 100ppb
CNDs	Nanocônes/nanodisques	3,0	100,0
CNDs + air	Nanocônes/nanodisques avec méthodologie de nettoyage sous air	3,0	100,0
Indigo	Indigo dispersé	4,7	99,3
Indigo/MWCNTs Cnano	Mélange direct Indigo/Nanotubes de carbone multi paroi (double dispersion, adsorption/cristallisation)	4,9	99,5
MWCNTs Cnano	Nanotubes de carbone multi paroi	5,0	98,0

Tableau 5-1: Tableau comparatif des rendements de filtration des matériaux les plus sélectifs à l'ozone.

Outre le critère de sélectivité, la durabilité apparaît comme le second critère de sélection puisque cette caractéristique intrinsèque à l'élément filtrant est un paramètre déterminant pour la reproductibilité des mesures ainsi que la durée de vie du microsysteme. La durabilité du filtre caractérise la durée maximale durant laquelle le matériau assure une filtration efficace vis-à-vis de O₃. Ce paramètre a été évalué en respectant les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées dans les deux chapitres précédents, à savoir une exposition prolongée à une concentration d'ozone moyenne de 850 ppb afin de réaliser un vieillissement accéléré des matériaux.

La figure 5-8 montre l'évolution du rendement de filtration de O₃ en fonction de la concentration cumulée pour les 3 structures filtrantes retenues pour leur grande sélectivité, c'est-à-dire les CNDs+air, l'indigo et le mélange indigo/MWCNTs Cnano. Ce dernier a été choisi comme représentatif des hybrides Indigo/Nanotubes. Le banc de mesure ainsi que la cellule de confinement du filtre sont restés identiques durant l'ensemble des essais. Ceux-ci ont été réalisés à volume constant quel que soit le matériau testé.

Les courbes de la figure 5-8 permettent d'estimer les quantités d'ozone provoquant une chute de rendement de filtration de 10 %. Elles s'établissent à 5,50 ppm.h pour l'indigo et 22,19 ppm.h pour les CNDs dans leur version modifiée par un cycle de nettoyage sous air. La chute prématurée de η pour l'indigo peut s'expliquer par la formation d'isatine à la surface des grains d'indigo. Cette molécule, obtenue par la dégradation irréversible de l'indigo au contact de l'ozone, pourrait former une couche de protection imperméable à la surface des grains. De

cette façon, même si le produit reste majoritairement composé de molécules d'indigo, sa réactivité décroît rapidement.

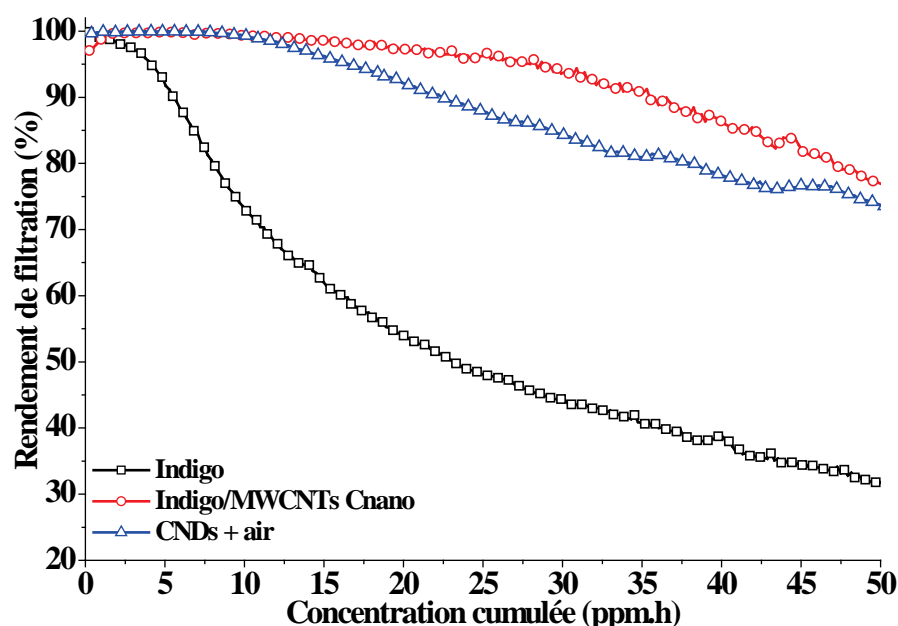


Figure 5-8: Evolution du rendement de filtration en fonction de la concentration cumulée d'ozone pour les CNDs+air, l'indigo K et le mélange indigo/MWCNTs Cnano.

Enfin, comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre III, le mélange indigo/MWCNTs Cnano présente une durabilité nettement supérieure à celle de l'indigo seul. La cinétique de vieillissement à l'ozone est bien plus lente que celles mesurées pour les autres échantillons. La quantité de gaz engendrant une perte de 10% de rendement de filtration dans les mêmes conditions d'exposition (flux gazeux identique, même volume de poudre, même concentration) est estimée à 35,5 ppm.h, soit 6,5 fois plus que l'indigo.

Estimons à présent la durée pour laquelle un tel filtre peut être considéré comme efficace dans le contexte du contrôle de la qualité de l'air. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) fixe la concentration horaire limite d'exposition journalière à l'ozone à 50 ppb [6]. En considérant cette valeur comme la concentration d'exposition moyenne sur 24 heures, et en considérant qu'un filtre n'est plus efficace en-deçà de 90 %, nous pouvons prédire la durée d'utilisation maximale dans ces conditions d'utilisation. Le tableau 5-2 reprend les valeurs de concentration cumulée d'ozone correspondant à la limite d'efficacité ainsi que la durée de filtration prévisionnelle pour une exposition permanente à 50 ppb d'ozone dans la configuration du microsysteme dont le mode de fonctionnement est détaillé dans le point 1.1. Il est à rappeler que ces durées correspondent à un volume de matériau filtrant identique pour chaque échantillon qui est de 0,88 cm³.

Dénomination du matériau	Nature du matériau	Concentration cumulée pour 10% de perte de rendement (ppm.h)	Durée prévisionnelle de durabilité dans les conditions d'exposition du microsysteme pour 50 ppb de O ₃ (jours)
CNDs + air	Nanocônes/ Nanodisques, Version améliorée par un cycle sous air	22,19	138,6
Indigo	Indigo dispersé	5,50	34,3
MWCNTs Cnano	Nanotubes de carbone multiparois	3,36	21,0
Mélange indigo/ MWCNTs Cnano	Mélange indigo/ Nanotubes de carbone multiparois	35,49	221,8

Tableau 5-2: Concentrations cumulées correspondant à une perte de 10 % du rendement de filtration, et prévision de la durée de filtration des matériaux filtrants dans le contexte du contrôle de la qualité de l'air.

Si l'on considère à présent le deuxième critère de sélection d'un filtre performant, à savoir la durabilité, et compte tenu des résultats reportés sur la figure 5-8 et dans le tableau 5-2, le vieillissement rapide des nanotubes de carbone multiparois MWCNTs Cnano sous ozone apparaît comme un inconvénient indéniable à son utilisation en conditions réelles. Bien qu'étant très sélectifs à O₃, l'indigo K présente une durabilité limitée qu'il convient d'améliorer. Cette caractéristique peut être optimisée par dispersion sur une matrice carbonée comme le montrent les résultats obtenus pour le mélange indigo/MWCNTs Cnano, qui s'avère être le filtre le plus efficace parmi le panel de matériaux étudiés. Notons que le filtre constitué par les nanocônes/nanodisques associé à un cycle de nettoyage sous flux d'air (noté CNDs + air) présente l'avantage d'être constitué d'un matériau nanocarboné brut donc simple à mettre en œuvre et montre une durée prévisionnelle de durabilité supérieure à 4 mois et demi ce qui constitue un résultat très intéressant dans une utilisation capteur, bien qu'étant en deçà de ce qui a été obtenu pour le mélange indigo/MWCNTs Cnano, plus complexe à constituer.

III. Microcapteur avec filtre intégré

A présent que les meilleurs filtres ont été identifiés, caractérisés et que les mécanismes d'interaction avec les gaz ont été formalisés, envisageons leur mise en forme au sein du microsysteme capteur complet. Deux possibilités s'offrent à nous :

- soit le filtre est totalement intégré sur la structure sensible, ou constitué par une membrane suspendue sur la structure sensible, pour aboutir à un dispositif "tout-en-un",
- soit le filtre est placé comme élément additionnel au sein de la ligne fluide en amont du microcapteur, ce qui présente l'avantage de ne remplacer que le filtre à l'issue de sa

durée maximale d'utilisation et rend le filtre interchangeable. Ceci explique pourquoi nous n'avons pas été trop restrictifs en gardant trois matériaux pulvérulents à l'issue de la phase de sélection.

Parmi les matériaux sélectionnés, nous avons démontré dans le chapitre III que l'indigo pouvait être mis sous forme de couches minces par évaporation thermique sous vide, à des épaisseurs contrôlées de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, sans risque de destruction moléculaire. L'indigo apparaît comme le matériau le mieux adapté et le plus pertinent pour concevoir un microcapteur à filtre intégré. Un prototype à couche sensible de PcCu et filtre intégré d'indigo a ainsi été développé.

3.1 Microcapteur avec couche filtrante d'indigo intégrée

3.1.1 Caractérisation électrique du microcapteur

Nous avons déjà démontré dans le chapitre III que l'indigo peut être considéré comme un matériau isolant. Cependant, les couches minces de phtalocyanine étant connues pour présenter des conductivités électroniques très faibles [7-9], il apparaît indispensable d'établir l'influence de la "surcouche filtrante" sur les propriétés électriques de la couche sensible.

La figure 5-9 représente les caractéristiques courant-tension, c'est-à-dire l'évolution de l'intensité I en fonction de la valeur de la tension V appliquée, d'une couche mince de PcCu de 300 nm d'épaisseur, avec et sans la présence d'une couche mince intégrée d'indigo de 50 nm d'épaisseur. Pour limiter les effets dus à une oxydation de surface lors de la mise sous atmosphère des échantillons, ces mesures ont été effectuées dans la chambre d'évaporation maintenue à température ambiante et sous vide secondaire juste après la procédure de dépôt. Nous avons ainsi pu éviter tout phénomène de dopage non-intentionnel de la couche sensible de PcCu et des couches d'indigo par l'air.

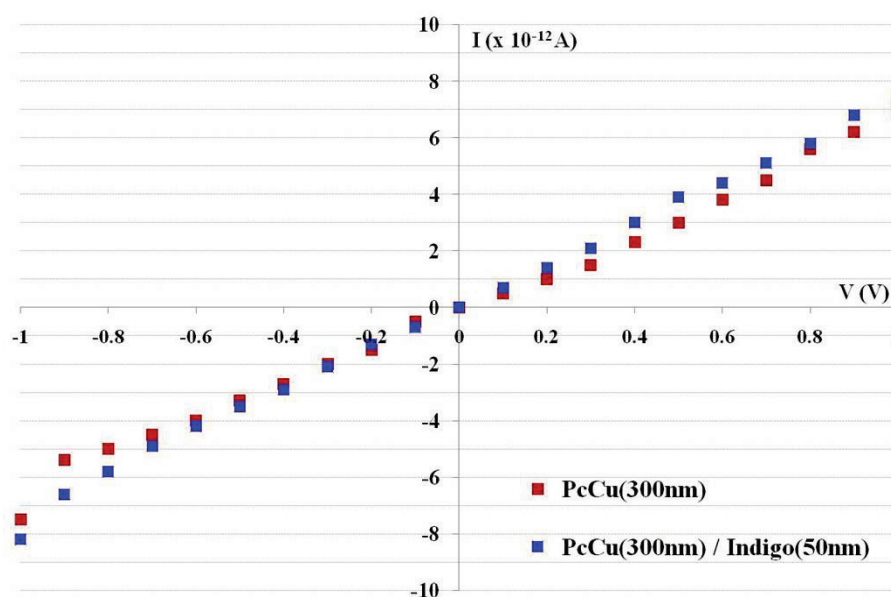


Figure 5-9: Evolution de la valeur du courant en fonction de la tension pour une couche mince de PcCu (300 nm) avec et sans couche mince d'indigo intégrée (50 nm).

Les résultats obtenus montrent que la présence de la couche mince d'indigo ne fait que très peu varier la caractéristique électrique de la couche sensible: aucune modification du comportement ohmique de la couche sensible n'est observée. Cela signifie notamment que la "surcouche" n'induit ni court-circuit, ni résistance parallèle significative. La réponse capteur sera par conséquent strictement identique aux évolutions de la conductivité électrique de la couche sensible individuelle.

3.1.2 Résultats expérimentaux sous flux gazeux

Nous pouvons à présent vérifier que ce microcapteur à filtre intégré permet d'atteindre une mesure sélective du NO_2 . Pour cela, la couche mince d'indigo déposée sur la couche sensible doit assurer une parfaite séparation des molécules oxydantes. Dans un premier temps, nous avons exposé deux capteurs présentant deux épaisseurs d'indigo différentes à une concentration de 75 ppb d'ozone. Le but est de déterminer l'épaisseur nécessaire à une filtration efficace. La figure 5-10 compare l'évolution de la conductivité électronique d'une couche mince de phtalocyanine de Cuivre (300 nm) associée à une couche mince d'indigo de deux épaisseurs différentes (10 et 50 nm).

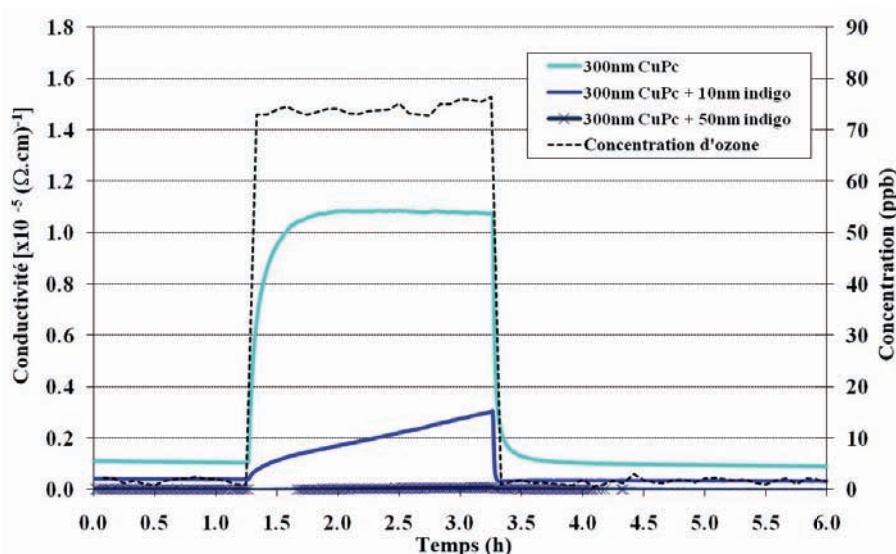


Figure 5-10: Evolution de la conductivité électronique en fonction du temps d'une couche mince de PcCu (300 nm) avec et sans surcouche filtrante d'indigo exposée à 75 ppb d'ozone.

Dans le cas de la couche mince de 10 nm, une atténuation limitée de la réponse capteur vis-à-vis de l'ozone est observée. Ce résultat montre que la couche d'indigo filtre partiellement les molécules cibles mais que l'épaisseur est insuffisante pour assurer une élimination totale. La couche mince de 50 nm ne présente qu'une réponse résiduelle: l'interaction entre la couche sensible et l'ozone devient négligeable. Nous pouvons donc considérer que cette épaisseur est suffisante pour créer une barrière de diffusion permettant une élimination totale des molécules de O_3 . Il faut également noter que la conductivité initiale, avant exposition aux gaz, est plus faible dans le cas d'une couche mince d'indigo de 50 nm. Ceci implique que la présence du film d'indigo protège également la couche sensible des interactions avec les gaz oxydants de l'atmosphère. Elle limite ainsi le dopage non-

intentionnel du matériau sensible par les polluants atmosphériques, éliminant les réactions parasites avec les gaz interférents.

Enfin, pour confirmer la sélectivité de mesure, nous avons exposé un microcapteur constitué d'une couche mince de PcCu de 300 nm associée à une couche mince d'indigo de 50 nm à différentes concentrations de NO₂ et de O₃. La figure 5-11 montre l'évolution dans le temps de la réponse d'une telle structure maintenue à une température de 100 °C, pour des expositions à des concentrations de gaz polluants dans la gamme 20 - 100 ppb. Quelle que soit la concentration d'exposition, le capteur fournit une réponse nettement plus importante pour le dioxyde d'azote que pour l'ozone, ce qui confirme la sélectivité de détection dans toute cette gamme de concentrations.

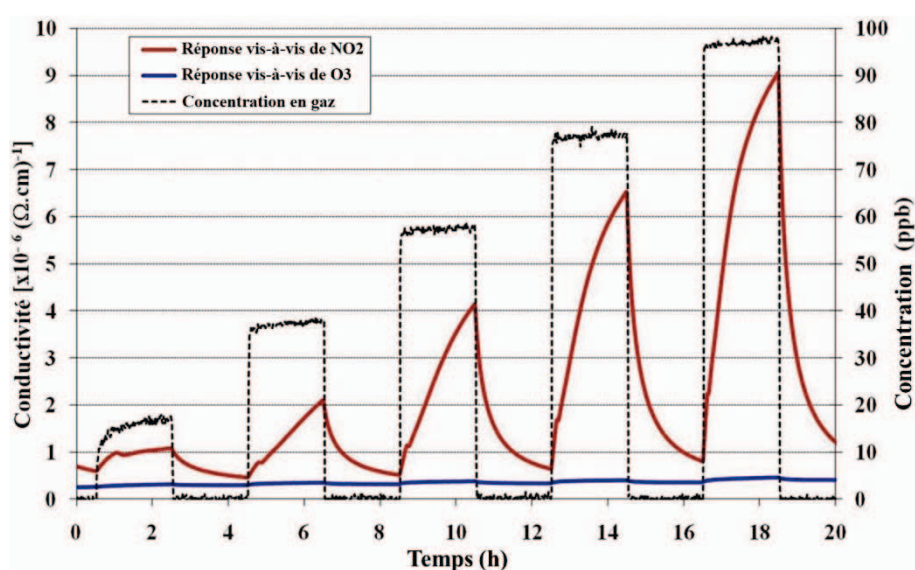


Figure 5-11: Evolution de la conductivité électronique en fonction du temps d'une structure capteur PcCu (300 nm)/indigo (50 nm) exposée aux mêmes concentrations de O₃ et de NO₂, comprises entre 20 et 100 ppb.

Le microcapteur ainsi constitué satisfait aux critères de performances de l'application visée. Cependant, les processus chimiques impliqués lors de la filtration se limitant à la surface de l'indigo comme justifié dans le chapitre 3, la durabilité du microcapteur complet reste fonction de la surface disponible aux gaz de la couche mince filtrante.

3.2 Microcapteur avec couche filtrante à membrane hybride suspendue

3.2.1 Stratégie pour la membrane suspendue

L'implantation d'une membrane filtrante, située en amont de la couche sensible aux gaz, et suspendue au-dessus du capteur constitue une approche séduisante dans le sens où l'on évite de gérer un flux au sein d'une cellule dans laquelle existent des nanostructures sous forme pulvérulente. L'expérience du groupe de recherche dans le cadre de la valorisation industrielle des capteurs de gaz incite à la mise en œuvre d'un filtre solide déposé ou implanté. Ce filtre doit être optimisé de manière à présenter un compromis entre une porosité

suffisante vis-à-vis du NO_2 afin de garantir un temps de réponse minimal, et une surface d'exposition associée à une chimie de surface permettant d'éliminer l'ozone du flux gazeux.

3.2.2 Choix du matériau filtrant

Au vu des résultats de filtration obtenus (tableau 5-3) et du fait de la processabilité du matériau recouvert, un bon compromis pourrait être obtenu au moyen des structures hybrides et/ou dispersion indigo/nanocarbone par la réalisation de films filtrants réalisés sur une membrane poreuse en téflon.

La synthèse de ces matériaux hybrides, décrite dans le chapitre III, s'appuie sur une matrice carbonée, qui n'est plus considérée ici uniquement comme support de l'indigo mais selon ses capacités d'adsorption additionnelle. L'interaction de π -stacking suppose une matrice contenant le moins possible de défauts de surface. Nous savons maintenant que cela se traduit par un rendement de filtration faible vis-à-vis de l'ozone, à l'image des CNDs-G ($\eta_{\text{O}_3} = 12,8 \%$). Le rendement très supérieur de l'hybride indigo/CNDs-G ($\eta_{\text{O}_3} = 90,1 \%$) est donc principalement lié aux molécules d'indigo décorant la surface des disques et cônes.

Echantillon	Nature du nanocarbone	Rendement de filtration de NO_2 (%) – 100ppb	Rendement de filtration de O_3 (%) – 100ppb
CNDs-G	Nanocônes/ nanodisques graphitisés	2,9	12,8
Indigo/ CNDs-G		4,0	90,1
MWCNTs C100	Nanotubes de carbone multiparois	27,5	99,8
Indigo/ MWCNTsC100		3,6	99,0

Tableau 5-3: Tableau comparatif des rendements de filtration des nanomatériaux carbonés ainsi que des composites correspondants.

Il est aussi intéressant de noter qu'une insuffisance d'un nanocarbone, par exemple une interaction trop forte avec NO_2 comme dans le cas des MWCNTs C100 ($\eta_{\text{O}_3} = 27,5 \%$), à cause d'une surface spécifique trop importante, peut être corrigée par le recouvrement de sa surface par de l'indigo. En effet, le rendement est égal à 3,6 % pour le composite indigo/MWCNTs C100. Rappelons enfin les rendements de filtration obtenus pour la double dispersion indigo/MWCNTs Cnano (cristallisé entre les tubes et adsorbé sur leur surface), qui s'établissent respectivement à 4,9 % et 99,5 % pour NO_2 et O_3 (tableau 5-1).

3.2.3 Procédé

La dispersion simultanée dans un liquide adapté, l'éthanol ou l'acétonitrile, d'indigo et de nanocarbone offre un degré de liberté supplémentaire. L'indigo peut être solvatoé ou dispersé contrairement aux nanocarbone qui ne seront que dispersés à moins d'augmenter les interactions avec le solvant via les couches d'indigo adsorbé. Cette dispersion/solution peut

alors être déposée en film par évaporation du solvant/dispersant liquide sur un support constitué d'une membrane de téflon microporeuse perméable au gaz ciblés. Ce dépôt peut être réalisé sur les deux faces de la membrane. De plus, plusieurs membranes peuvent être superposées à condition de ne pas induire une constante de temps supplémentaire comme pour l'indigo en couche mince déposé directement sur la couche sensible. L'hybride ou la dispersion indigo/nanocarbone serait alors confiné dans une structure sandwich (figure 5-12).

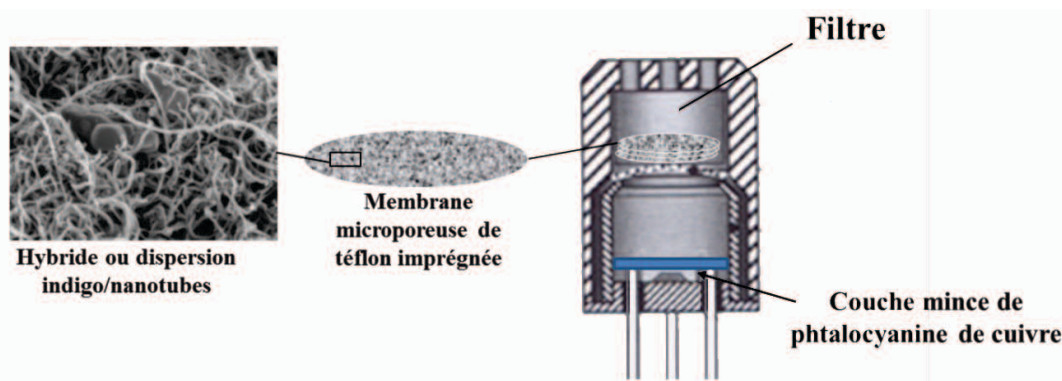


Figure 5-12: Schéma d'un microcapteur avec couche filtrante à membrane hybride suspendue

La structure capteur finalisée est en cours d'étude. Il convient en effet d'optimiser les paramètres structuraux la concernant et de la confronter aux tests de durabilité.

IV. Bilan

Les résultats reportés dans ce chapitre démontrent que la surveillance sélective des gaz oxydants dans l'atmosphère par des microsystèmes capteurs est envisageable. Si les travaux antérieurs ont abouti à la conception d'un dispositif de mesure sélectif à l'ozone, l'utilisation d'un filtre, intégré ou non au microcapteur, a permis d'aboutir à la mesure sélective du dioxyde d'azote. Après une étude comparative des potentialités de filtration associant sélectivité et durabilité, trois matériaux ont été identifiés comme pertinents pour l'application visée compte tenu des objectifs de performance que nous avons définis dans notre cahier des charges.

Afin de limiter la dégradation prématurée des matériaux et implicitement d'accroître la durabilité du filtre, une partie de nos travaux a porté sur l'étude de procédés d'optimisation des capacités de filtration. Ces améliorations ont aussi bien porté sur la mise en forme du matériau que sur ces conditions d'utilisation. La dispersion de l'indigo sur une matrice nanocarbonée a montré tout son intérêt puisque le mélange obtenu présente une durabilité 6 fois plus importante que l'indigo sous forme pulvérulente. De plus, en développant une méthodologie d'exposition pertinente procédant au nettoyage cyclique de la surface du filtre chimique sous air zéro, nous avons accru la durabilité des nanodisques/nanocônes de carbone vis-à-vis de l'ozone. Le terme de régénération ne peut être employé que si le flux d'air zéro régénère des sites actifs. Nous n'avons pas, à ce stade, de preuve expérimentale de ce phénomène. Le flux dynamique d'air zéro entraîne les molécules de O_3 et la probabilité de contact avec le carbone est abaissée par comparaison avec une enceinte confinée. La réactivité s'en trouve alors affectée. Les mécanismes étant complexes, avec des cinétiques différentes

selon qu'un groupement oxygéné de surface ou une liaison pendante est impliqué, une étude après exposition est nécessaire pour évaluer si un mécanisme particulier est davantage affecté. A ce stade, nous retenons que la durabilité du filtre en nanocônes/nanodisques peut être étendue. Le banc d'exposition a pour cela été modifié en intégrant une seconde ligne gazeuse utilisée pour limiter le temps de contact de l'ozone à la surface du matériau carboné et procéder à la désorption de l'ozone piégé dans le volume de la poudre.

Afin de parvenir à une métrologie sélective du dioxyde d'azote en basse concentration, un microcapteur à base de phtalocyanine de cuivre et intégrant un filtre à base d'indigo sous forme de couche mince a été élaboré. Les résultats expérimentaux sous gaz montrent la grande sélectivité d'une telle structure et des performances (seuil de détection, résolution, reproductibilité) s'approchant de celle des analyseurs commerciaux. Dans le même objectif, un microsystème capteur associant un microcapteur à phtalocyanine de cuivre et un filtre en ligne de type nanocarbonate a été développé. Les tests réalisés avec les CNDs mettent en évidence une reproductibilité des mesures très satisfaisante, un seuil de détection inférieur à 10 ppb, une résolution meilleure que 10 ppb et surtout une parfaite sélectivité à NO_2 . La durabilité du mélange indigo/MWCNTs Cnano étant très supérieure à celle des autres matériaux retenus comme filtres optimum, il conviendra dans un avenir proche de mener la même démarche de validation expérimentale en insérant ce type de filtre dans notre microsystème.

Références

1. C. Maleysson, M. Passard, J.P. Blanc, V. Battut, J.P. Germain, A. Pauly, et al., *Elaboration and tests of microelectronically designed gas sensors with phthalocyanine sensitive layers*. Sensors and Actuators B: Chemical, 26 (1995), 144-149.
2. J. Brunet, L. Talazac, V. Battut, A. Pauly, J.P. Blanc, J.P. Germain, et al., *Evaluation of atmospheric pollution by two semiconductor gas sensors*. Thin Solid Films, 391 (2001), 308-313.
3. J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J.P. Germain, M. Bouvet, B. Malezieux, *Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation*. Thin Solid Films, 490 (2005), 28-35.
4. J. Brunet, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron, *On-board phthalocyanine gas sensor microsystem dedicated to the monitoring of oxidizing gases level in passenger compartments*. Sensors and Actuators B: Chemical, 130 (2008), 908-916.
5. J. Brunet, *Etudes, élaboration et tests de dispositifs capteurs de gaz à semiconducteurs destinés à la mesure de la pollution atmosphérique*. 2003. Thèse, Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand.
6. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02, *Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air : particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre*. (2005).
7. A. de Haan, A. Decroly, *Electrical resistance of copper phthalocyanine thin films as influenced by substrates, electrodes and physical features of the films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 30 (1996), 143-150.
8. S. Ambily, C.S. Menon, *Electrical conductivity studies and optical absorption studies in copper phthalocyanine thin films*. Solid State Communications, 94 (1995), 485-487.
9. I. Zhivkov, E. Spassova, D. Dimov, G. Danev, *Oxygen influence on the conductivity of copper phthalocyanine vacuum-deposited thin films*. Vacuum, 76 (2004), 237-240.

CONCLUSION

CONCLUSION

La détection sélective des gaz de la pollution atmosphérique constitue un enjeu sociétal majeur pour parvenir à gérer les risques liés à ces gaz, avertir et sensibiliser la population et restreindre les problèmes de santé publique. Pour être pertinente, elle doit idéalement être réalisée en temps réel aussi bien dans les endroits où ces gaz sont présents en forte concentration de par leur origine (dans le trafic, dans les parkings souterrains, dans les véhicules) que dans des lieux plus éloignés des sources d'émission directes (à l'extérieur des villes) pour établir une cartographie évolutive de la pollution. De par leurs encombrements réduits, leurs autonomies et leurs nomadismes, les microsystèmes capteurs chimiques constituent une solution idéale bien que la plupart ne soient pas sélectifs à ce jour. Néanmoins, l'implémentation de microcapteurs dont la couche sensible est constituée de phtalocyanine de cuivre permet d'atteindre une sélectivité catégorielle aux espèces oxydantes puisque ces structures sont préférentiellement sensibles aux gaz ozone et dioxyde d'azote. Ce travail a été focalisé sur la différenciation entre ces deux gaz ubiquistes, de chimies interconnectées et nocifs dès les basses concentrations.

Auparavant, les travaux du laboratoire avait abouti à la mesure sélective de l'ozone par le développement d'une méthodologie de mesures adaptée en mettant à profit la cinétique d'adsorption de ces molécules sur la couche sensible bien plus rapide que celle relative au NO₂. La stratégie développée pour réussir à mesurer sélectivement le NO₂ consiste à insérer dans le circuit fluide, ou à intégrer sur l'élément sensible du capteur, un filtre chimique strictement imperméable à l'ozone et non-réactif vis-à-vis du NO₂. Ce verrou technologique a été décliné selon plusieurs axes :

- l'utilisation d'un matériau organique comme l'indigo sous forme pulvérulente ou en couche mince directement déposée sur la couche sensible,
- l'emploi de nanomatériaux carbonés, dont le facteur de forme, la texture et/ou la chimie de surface étaient intrinsèques aux matériaux d'étude ou modulables par des traitements chimie (fluoruration), thermique (graphitisation) et mécanique (broyage),
- leur combinaison par adsorption de molécules d'indigo à la surface de nanocarbones conduisant à l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides organiques/inorganiques.

Une méthodologie a alors été développée pour comparer, puis sélectionner les filtres les plus efficaces en termes de rendement de filtration et de durabilité. Ceci nous a amené à considérer et formaliser les mécanismes d'interaction des gaz cibles avec la surface des filtres pour une gamme de concentrations allant de 20 à 850 ppb. Le cas de l'indigo était a priori plus simple avec un seul site réactionnel, à savoir la double liaison centrale. Comme souvent, la réalité expérimentale a été plus compliquée puisqu'elle a fait apparaître l'influence de la morphologie des grains. Quel que soit le filtre, les modifications liées à la réactivité aux gaz étant limitées à la surface et de faible ampleur compte tenu de la gamme de concentrations

étudiée, y compris lors d'expositions prolongées, la caractérisation a nécessité l'utilisation de techniques adaptées et complémentaires (adsorption de diazote à 77 K, spectroscopies Raman, XPS, IR en mode ATR, RPE et NEXAFS). Notre contribution à la compréhension des interactions entre les gaz (O_3 ou NO_2) et les matériaux (indigo ou nanocarbones) permet de formaliser les modes d'adsorption avec pour l'ozone une chimisorption majoritaire à cause de sa réactivité. Dans les conditions d'exposition, nous avons montré que les interactions avec l'ozone impliquent les sites les plus spécifiques des nanocarbones comme les liaisons pendantes et les groupements oxygénés de surface.

La comparaison d'une trentaine de matériaux de natures intrinsèquement différentes ou modifiés par traitements a permis de définir les caractéristiques morphologiques, texturales et chimiques du filtre idéal, totalement imperméable à l'ozone et sans interaction avec le dioxyde d'azote. Il doit présenter une surface spécifique limitée à 20 - 30 $m^2 \cdot g^{-1}$ afin d'éviter la chimisorption de NO_2 avec systématiquement libération de monoxyde d'azote et doit être soumis avant utilisation à des expositions de NO_2 afin de passiver les sites de forte interaction tels que les liaisons pendantes et les défauts de matrice carbonée. La présence de défauts de surface comme des groupements oxygénés de surface et des liaisons pendantes est également indispensable pour filtrer l'ozone. Nous avons montré expérimentalement que la graphitisation ou la fluoration de ces matériaux provoque des modifications importantes de la distribution des sites réactionnels de surface, se traduisant par des rendements de filtration bien plus faibles. Le mélange de nanodisques/nanocônes présente ces caractéristiques physiques et chimiques et s'est avéré au moins aussi performant que la poudre d'indigo sous sa forme la plus dispersée. La différence en faveur des nanodisques/nanocônes s'est faite sur la durabilité démontrée lors d'expositions longues durées à de fortes concentrations en ozone (850 ppb). En raison de ces performances, ce matériau a été sélectionné comme filtre pour la conception du prototype microsystème final.

Au-delà des caractérisations physico-chimiques des matériaux et des tests de performances réalisés sous gaz, nous avons constamment cherché à optimiser la filtration sélective soit par la mise en forme des matériaux retenus, soit par le développement de méthodes de travail judicieuses. Ainsi, pour pallier la non-reproductibilité de la filtration des poudres d'indigo due à leurs différences de morphologie, ces molécules ont dans un premier temps été dispersées par sonification en milieu liquide, dans une matrice nanocarbonee servant ici de support. L'intérêt de ce type de structure bi-composant a ainsi pu être démontré car les rendements de filtration aux gaz respectent le cahier des charges et la durabilité est la plus élevée de tous les matériaux testés. Cependant, la double dispersion des particules cristallisées dans le volume entre les tubes et des molécules adsorbées à la surface de ceux-ci gêne l'interprétation des phénomènes mis en jeu. Dans un second temps pour isoler la contribution des molécules d'indigo adsorbées, l'imprégnation de nanocarbone a été optimisée dans un solvant organique polaire. Comme attendue du fait de la forte délocalisation π dans cette molécule, les interactions de type π -stacking dominant et le taux d'adsorption dépend de l'ordre dans les plans graphitiques et de la surface spécifique. Le taux de recouvrement le plus élevé a été obtenu pour des nanodisques/nanocônes post-traités à 2700°C sous argon provoquant une graphitisation importante. Ces matrices adsorbantes

présentaient intrinsèquement de piètres rendements de filtration en O_3 et NO_2 . Lorsque la surface de ces nanocarbones est recouverte de nanoparticules d'indigo, le pouvoir filtrant de ces composés hybrides vis-à-vis de l'ozone devient excellent. La solution des matériaux hybrides indigo/nanocarbones peut permettre d'allier les performances des deux constituants tout en s'affranchissant des inconvénients majeurs. Par exemple, nous avons établi que le rendement de filtration des nanotubes multiparois est rendu acceptable par recouvrement de la surface par l'indigo. La durabilité sous ozone de ces hybrides doit encore être évaluée mais elle devrait se rapprocher de celle des mélanges directs indigo/MWCNTs Cnano.

Pour s'affranchir des problèmes liés à la forme pulvérulente de l'indigo et améliorer la processabilité des structures filtrantes, nous avons réalisé des couches minces d'indigo, d'épaisseurs nanométriques, directement intégrées au microcapteur. Les propriétés électroniques de ces couches ont été déterminées par des méthodes de caractérisations électriques. Les caractérisations physico-chimiques ont permis de formaliser les réactions mises en jeu ainsi que leurs effets sur la morphologie, la structure et la composition des couches minces au cours des expositions successives au gaz. Le bon fonctionnement du microsystème tout intégré a été évalué positivement en laboratoire sous atmosphère contrôlée.

Enfin, pour augmenter la durabilité des filtres pulvérulents de nanocarbones, une méthodologie de régénération cyclique du filtre sous air purifié, destinée à réduire le temps de contact des molécules d'ozone à la surface du carbone a été élaborée. La rétention des molécules oxydantes dans les matrices carbonées étant réduite, les réactions les plus lentes de l'ozone avec la surface carbonée, semblant correspondre à la formation de groupements carbonyles, sont alors limitées et la durabilité accrue.

Au début de ce travail, une dimension manquait pour satisfaire à la métrologie des gaz oxydants de l'atmosphère par un microcapteur puisqu'il fallait atteindre également la sélectivité vis-à-vis du dioxyde d'azote. Le système associant filtre chimique et microcapteur a été testé dans sa configuration complète, démontrant la sélectivité vis-à-vis de NO_2 dans la gamme de concentration 20-200 ppb. La bonne reproductibilité des résultats, le faible seuil de détection, inférieur à 10 ppb, et la bonne résolution, proche de 10 ppb, font de cet ensemble le microsystème le plus performant jamais conçu. Sa double sélectivité à la fois pour l'ozone, via la méthodologie de mesures, et pour le dioxyde d'azote par l'ajout de filtre chimique est un atout considérable. Un premier prototypage a été réalisé et le microsystème complet doit maintenant être testé dans les conditions réelles de mesures à l'image de ce qui a été fait pour les capteurs sélectifs à l'ozone.

Résumé :

Ce manuscrit est consacré à l'étude et au développement de microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote, destinés au contrôle de la qualité de l'air atmosphérique. La stratégie que nous avons développée consiste à associer une structure sensible à base de matériaux semi-conducteurs partiellement sélectifs aux gaz oxydants et des filtres sélectifs à l'ozone. L'objectif premier est la mise en œuvre et la caractérisation de matériaux chimiques strictement imperméables à l'ozone (O_3) et non-réactifs vis-à-vis du dioxyde d'azote (NO_2). Notre choix s'est focalisé sur un matériau moléculaire, l'indigo, connu pour sa réactivité vis-à-vis de O_3 , et plusieurs nanomatériaux carbonés. Pour ces derniers, la possibilité de conformer leurs textures, leurs morphologies et leurs chimies de surface par traitements thermiques, chimiques et mécaniques, permet d'étendre le panel de matériaux potentiels et d'identifier les facteurs d'influence de leur réactivité avec les espèces gazeuses. La caractérisation de l'ensemble de ces matériaux a nécessité l'utilisation de techniques adaptées et complémentaires (adsorption de N_2 à 77 K, spectroscopies Raman, XPS, IR en mode ATR, RPE et NEXAFS). Les filtres chimiques les plus efficaces (hauts rendements de filtration et grande durabilité) ont été sélectionnés d'après des tests de soumission aux gaz selon une méthodologie adaptée. Enfin, l'association de ces meilleurs filtres et de la structure capteur a conduit à l'élaboration de prototypes microsystèmes capteurs de gaz optimisés. De plus, une contribution à la compréhension des mécanismes d'interaction de l'indigo et de certains nanocarbones avec O_3 et NO_2 a aussi permis d'améliorer le microsystème en développant des méthodologies pertinentes et innovantes mais également en réalisant la synthèse de nouveaux filtres indigo/nanocarbone.

Summary:

This work is devoted to the study and the development of gas sensors microsystems highly selective to nitrogen dioxide, dedicated to the air quality control. The strategy developed consists in the implementation of a sensitive structure based on semiconductor materials partially selective to oxidizing gases associated to an ozone selective filter. The first objective is the development of chemical filters strictly impervious to ozone (O_3) and non-reactive towards the nitrogen dioxide (NO_2). We have chosen a molecular material, indigo, well-known for its reactivity towards O_3 , and several carbonaceous nanomaterials. For these one, the possibility to modify their textures, their morphologies and their surface chemistries by chemical, mechanical and thermic treatments, enables us to extend the range of potential materials and to identify the factors of influence on their reactivity with gaseous species. The characterization of all these materials required the use of appropriate and complementary techniques (N_2 adsorption at 77 K, Raman, XPS, IR in ATR mode, EPR and NEXAFS). The more efficient filters (high filtering yield and life-time) have been selected by means of specific tests of gas exposure. Finally, the association of the best filter and the sensitive structure has led to the development of optimized gas sensors microsystems prototypes.

Mots-clés:

Filtres chimiques ; Capteurs de gaz ; Nanomatériaux carbonés ; Indigo ; Mécanismes réactionnels ; Interactions gaz/indigo ; Interactions gaz/nanomatériaux carbonés ; Caractérisation physico-chimiques ; Pollution atmosphérique.